A. Le Cras.

Caen 1960.

IVERSITE DE CAEN FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée

à la Faculté des SCIENCES de l'UNIVERSITE de CAEN

pour obtenir

le grade de DOCTEUR de TROISIEME CYCLE de

CHIMIE ORGANIQUE STRUCTURALE

par

Andrée LE CRAZ

Licenciée ès Sciences physiques

-=-=-=-

THESE : Sur l'orientation particulière, dans l'alcoylation de quelques cyclohexènones.

-=-=-

présentée et soutenue le : 19 FEV. 1960

J U R Y

M. N. LOZAC'H, Doyen Professeur Président

M. J. VIALLE, Professeur)
M. R. ROMANET, Maître de Conférences) Suffragants
M. J.M. CONIA, Maître de Conférences)

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE CAEN
FACULTE DES SCIENCES

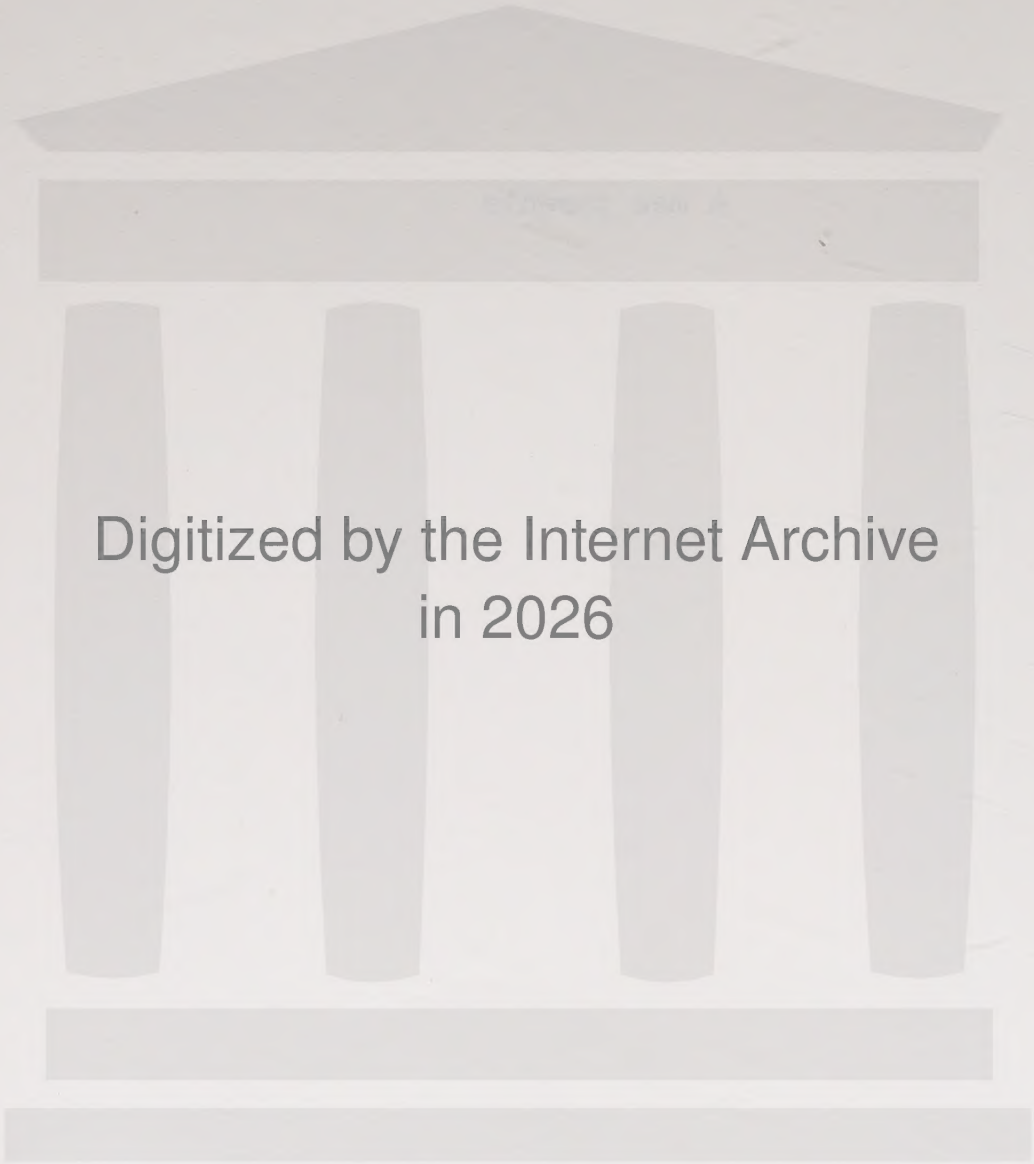
ANNEE SCOLAIRE 1959-1960

OL/MJ.

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE

MM.	LOZAC'H	Doyen - Professeur (Chimie)
	DANGEARD	Professeur (Géologie)
	SCHERER	Professeur- (Physique générale)
	APERY	Professeur (Calcul Différentiel et intégral)
	JACQUET	Professeur (Microbiologie)
	BOCQUET	Assesseur - Professeur (Zoologie)
	COLOMBANI	Professeur (Physique)
Mme	WALTER-LEVY	Professeur (Chimie)
MM.	PITOT	Professeur (Botanique)
	CAMPBELL	Professeur (Mécanique rationnelle)
	BACHELET	Professeur (Chimie)
	MALLIAVIN	Professeur (Mathématiques)
	VIALLE	Professeur (Chimie)
	LE ROUX	Professeur (Physique appliquée)
	COJAN	Professeur (Physique)
	PALLU de la BARRIERE	Professeur (Mathématiques)
	REY	Professeur sans chaire (Zoologie)
	PHAM	Professeur sans chaire (Mathématiques)
MM.	GRAFF	Maître de conférences (Chimie)
	ROMANET	Maître de conférences (Chimie)
	MONIER	Maître de conférences (Minéralogie)
	GIACOMO	Maître de conférences (Physique)
	BINET	Maître de conférences (Botanique)
	CONIA	Maître de conférences (Chimie)
	PAREYN	Maître de conférences (Géologie)
	DOGUET	Maître de conférences (Biologie Végétale)
	DELLOUE	Maître de conférences (Physique)
	CABANNES	Maître de conférences (Physique)
	RYBAK	Maître de conférences (Physiologie animale)
	MABBOUX-STROMBERG	Maître de conférences (Physique)
	GIRAULT	Maître de conférences (Mathématiques)
	SCHAAL	Maître de conférences (Chimie)
	NATAF	Maître de conférences (Mathématiques)
	THUREAU	Maître de conférences (Electronique)
	GEFFROY	Maître de conférences (Mathématiques)
	BARRAT	Maître de conférences (Physique)
M.	CAUCAL	Secrétaire Principal des Facultés

A mes parents


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547014_0022

A mon Maître

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer tous mes remerciements et ma plus profonde gratitude à mon Maître, Monsieur CONIA, qui a bien voulu me confier cette étude, qu'il a toujours suivie de sa bienveillante attention. Les conseils avisés et l'interêt constant qu'il a porté à mes recherches m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je prie Monsieur le Doyen LOZAC'H, Monsieur VIALLE et Monsieur ROMANET, membres du jury, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail, de croire à ma plus respectueuse reconnaissance.

Je remercie également tous mes camarades, de l'ambiance sympathique dont ils m'ont toujours entourée au laboratoire.

Que le personnel des laboratoires de micro-analyse, de spectrographie infra-rouge et de spectrographie moléculaire de la FACULTE DES SCIENCES DE CAEN croient à ma sincère reconnaissance pour leur aide constante et amicale.

TABLE DES MATIERES

Page

PARTIE THEORIQUE

A. Documentation : Alcoylation des cétones éthyléniques avant l'utilisation des alcoolates tertiaires alcalins. 1

B. Documentation : Alcoylation des cétones éthyléniques par l'intermédiaire de l'amylate tertiaire de sodium. 7

C. Mono et polyallylation de quelques cyclohexènones. 12

I.a. Mono et diallylation de l'isophorone 17

I.b. Synthèse univoque de la diallylisophorone tétrahydrogénée. 18

II.a. Mono et diallylation de la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1. 21

II.b. Synthèse de la butyl-3 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 correspondante. 22

III.a. Mono et polyallylation de la cyclohexène-2 one-1. 24

III.b. Synthèse univoque des cétones saturées correspondantes. 26

D. Discussion. 28

PARTIE EXPERIMENTALE 32

I.a. Mono et diallylation de l'isophorone. 33

I.b. Synthèse univoque de la butyl-3 diméthyl-5,5 propyl-2 cyclohexène-2one-1. 35

II.a. Mono et diallylation de la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1. 38

II.b. Synthèse univoque de la butyl-3 propyl-2 cyclohexène-2 one-1. 41

III.a. Mono et polyallylation de la cyclohexène-2 one-1. 43

III.b. Synthèse univoque de la tripropyl-2,2,6 cyclohexanone-1 et de la tétrapropyl-2,2,6,6 cyclohexanone-1. 49

CONCLUSION 56

PARTIE THEORIQUE

A. DOCUMENTATION : ALCOYLATION DES CETONES ETHYLENIQUES AVANT L'UTILISATION DES ALCOOLATES TERTIAIRES ALCALINS.

On sait que les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone situés en α du groupe carbonyle des cétones, jouissent d'une certaine mobilité, responsable d'un grand nombre de réactions.

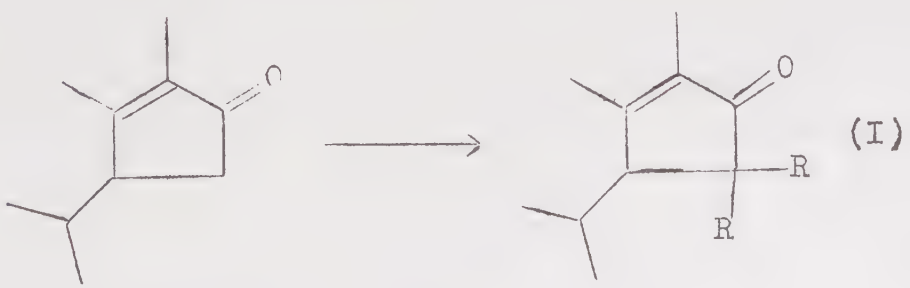
Ainsi ils peuvent être remplacés par un atome métallique, lequel peut alors céder la place à un radical alcoyle.

Cette réaction est dite : "alcoylation des cétones".

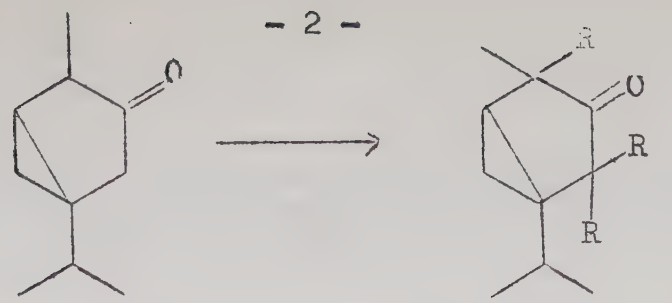
La réaction intermédiaire de métallation, le plus souvent de sodation est obtenue, soit par les alcoolates, soit par l'amidure, soit par le sodium lui-même.

Si d'une façon générale, l'alcoylation des cétones saturées est aisée, il n'en est pas de même avec les cétones non saturées, ces dernières en effet conduisent le plus souvent à des produits de polymérisation ou parfois sont retrouvées inchangées.

Haller (15) en 1913 a étudié l'alcoylation de "l'isothuyone" par la méthode à l'amidure de sodium. Il a constaté que, si l'isomère saturé : la thuyone conduit facilement à des dérivés alcoylés, il n'en estpas de même avec "l'isothuyone" qui a tendance à donner des dérivés de polymérisation.



(I)



(II)

Cependant Haller a pu obtenir avec un très faible rendement la "monoallylisothuyone" et plus aisément la "diméthylisothuyone."

Il considère le dérivé dialcoylé (I) de "l'isothuyone" et le dérivé trialcoylé (II) de la thuyone comme les derniers termes d'alcoylation possibles de ces cétones.

Plus tard Haller et Mme Ramart (16) ont réalisé par le même procédé, l'alcoylation de la pulégone et obtenu quelques dérivés substitués, mais étant donnés les très faibles rendements dûs à une résinification très abondante, ils n'ont pas poursuivi. leurs travaux admettant pour les dérivés obtenus la constitution (III).

(III)

En 1923 Kon et ses collaborateurs (20) ont étudié d'une façon systématique l'alcoylation des cétones éthyléniques en utilisant divers agents de sodation intermédiaires, tels que l'amidure, le méthylate, l'éthylate et le sodium lui-même.

Ils ont constaté que : 1) les cétones éthyléniques "statiques" (c'est-à-dire dont la double liaison ne se déplace pas) α -éthyléniques ou β - éthyléniques ne donnent pas de dérivés alcoylés.

2) la formation de ces dérivés est limitée aux cétones possèdant un système à trois atomes de carbone, donc susceptibles de se tautomériser et peut être employée pour les distinguer.

Les cétones qui ont pu être alcoylées par l'intermédiaire des agents de sodation usuels sont celles dont la double liaison se déplace facilement ($\alpha\beta \rightleftharpoons \beta\gamma$).

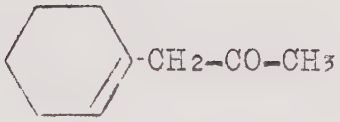
Ainsi quelques cétones β -éthyléniques non "statiques" de la forme:

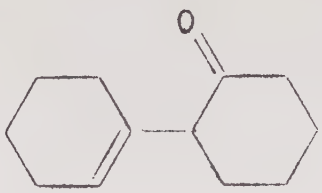
$$-CO-CH_2-CH = C-$$

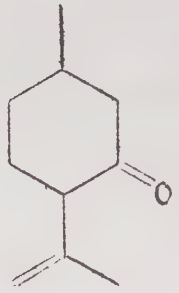
ont donné des dérivés alcoylés :

$$-CO-\underset{\displaystyle R}{CH}-CH = C-$$

Ex : Cyclohexènylacétone, cyclohexènylcyclohexanone, isopulégone.







D'autre part, des cétones α -éthyléniques de la forme :

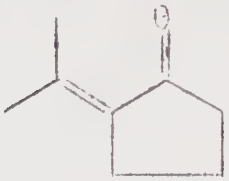
$$-CO-\underset{\displaystyle R}{C} = CH-CH- \qquad (R \neq H)$$

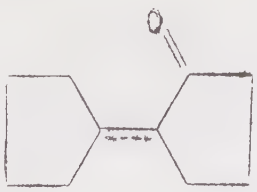
ont donné des dérivés alcoylés :

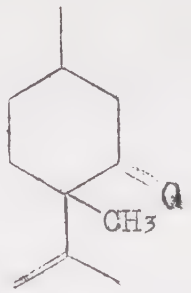
$$-CO-\underset{\displaystyle R\ R'}{C}-CH = C-$$

car elles subissent l'isomérisation $\alpha\beta \longrightarrow \beta\gamma$ en même temps qu'elles s'alcoylent.

Ex : La pulégone, l'isopropylidènecyclopentanone, la cyclopentylidènecyclopentanone.







IV

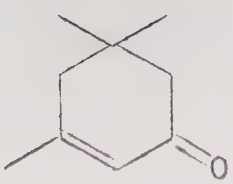
La méthylation de la pulégone et de l'isopulégone conduit ainsi à la même méthylisopulégone (IV).

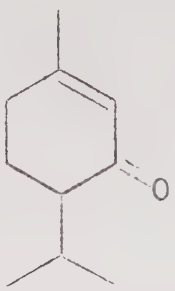
Kon a examiné d'autres cétones non saturées telles que l'allylacétone, la méthylhepténone l'oxyde de mésityle, l'isophorone, la pipéritone, la tétrahydroacétophénone etc....

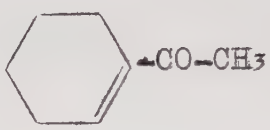
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CO-CH_3$

$(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-CO-CH_3$

$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3$

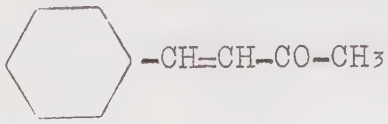


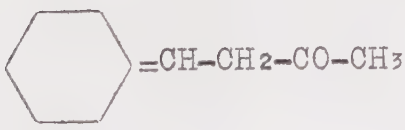




Dans aucun cas il n'a pu obtenir de dérivé alcoylé, retrouvant soit la cétone intacte, soit le plus souvent des produits de polymérisation.

D'autre part, en vue d'étudier le rôle du noyau cyclohexane dans la mobilité des hydrogènes, il a préparé l'hexahydrobenzylidèneacétone et son isomère β -éthylénique.





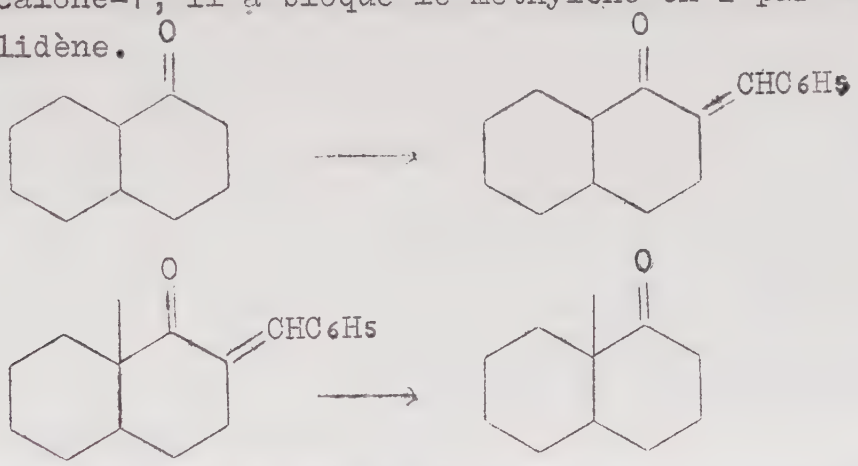
Ni l'une, ni l'autre n'ont pu être alcoylées, la première étant totalement polymérisée, la seconde étant retrouvée intacte, elles seraient donc d'après lui purement "statiques".

Il ne semble pas que Kon ait alcoylé une seule cétone éthylénique ayant une hydrogène en α du CO sur la double liaison, c'est-à-dire de la forme :

$-\overset{|}{C}=CH-CO-R$

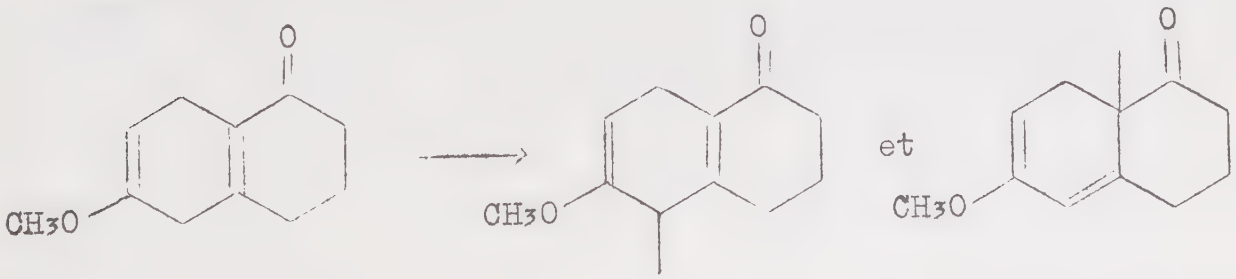
Nous citerons un travail particulièrement intéressant de Johnson (18) qui a donné lieu à des applications dans le domaine des stérols.

Pour fixer un méthyle angulaire sur une cétone telle que la décalone-1, il a bloqué le méthylène en 2 par le radical benzylidène.



La cétone éthylènique ainsi obtenue a pu alors être méthylée angulairement pour donner après élimination du radical benzylidène : la méthyldécalone-1.

Signalons l'alcoylation par Birch (2) d'une cétone diéthylénique qui, traitée par l'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide puis par l'iodure de méthyle conduit au mélange des alcoylcétones suivantes :



Les agents de sodation utilisés ont conduit souvent à des résultats différents.

L'amidure de sodium a été peu employé car il conduit surtout à des polymérisations.

Le méthylate et l'éthylate de sodium ne se comportent pas de la même façon, ainsi plusieurs cétones n'ont pu être méthylées par action du méthylate de sodium dans le méthanol avec l'iodure de méthyle, tandis qu'elles ont été éthylées par action de l'éthylate de sodium dans l'éthanol avec l'iodure d'éthyle.

Kon attribue cette différence à l'action "dissociante" du méthanol sur le dérivé sodé de la cétone.

Enfin l'action du sodium métal sur la cétone suivie d'un traitement par un iodure d'alcoyle dans l'éther anhydre a donné généralement les meilleurs résultats en acoylcétone. Par contre on est conduit parfois comme dans le cas de l'isophorone à une simple réduction de la double liaison éthylénique.

Citons par exemple les résultats divergents auxquels conduisent les essais d'alcoylation de la cyclohexènylacétone avec les divers agents de sodation :

a) la méthode à l'amidure donne surtout desproduits de polymérisation.

b) par action de l'iodure de méthyle et du méthylate de sodium, on retrouve la cétone intacte, tandis qu'avec l'éthylate on obtient un peu de dérivé méthylé, avec l'éthylate et l'iodure d'éthyle on est conduit facilement à la cétone éthylée.

c) enfin l'action du sodium sur la solution éthérée de la cétone suivie d'un traitement par un iodure d'alcoyle, donne le dérivé attendu si l'iodure utilisé est assez réactif.

B. DOCUMENTATION : ALCOYLATION DES CETONES ETHYLENIQUES PAR L'INTERMEDIAIRE DE L'AMYLATE TERTIAIRE DE SODIUM.

Récemment Conia a appliqué aux cétones éthyléniques sa méthode d'alcoylation des cétones saturées fragiles (3), par l'intermédiaire de l'amylate tertiaire de sodium.

Dans une série de mémoires publiées depuis 1953,(3à8) il a montré que ce procédé le conduisait le plus souvent à des résultats satisfaisants en cétone alcoylée, et constituait une bonne méthode de synthèse dans ce domaine, même à partir des cétones éthyléniques réputées non alcoylables jusqu'ici.

Kon attribuait l'impossibilité d'alcoyler la plupart des cétones éthyléniques, au moyen des agents de sodation usuels, au fait que leur double liaison C=C est statique.

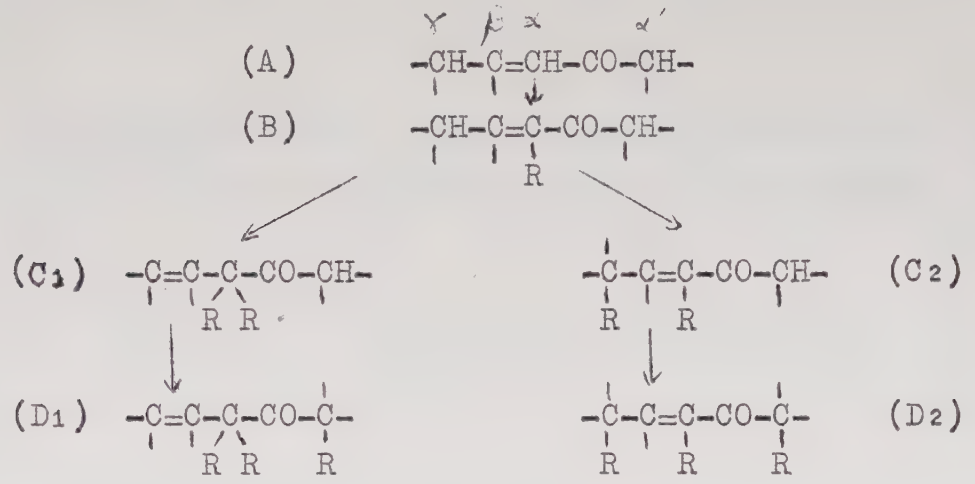
En fait Conia a signalé que les échecs sont dûs le plus souvent à deux causes : d'abord à la mobilité relativement faible de leurs hydrogènes, comparée à celles des hydrogènes des cétones saturées (ce qui explique que certaines soient retrouvées intactes, parce qu'elles n'ont été sodées et donc n'ont pu réagir avec l'alcoylant.)

Ensuite à leur grande fragilité à l'état de dérivé sodé (d'où la formation très facile de produits résineux, dûs à des réactions de cétolisation, additions de Michaël etc... surtout si l'on utilise des alcoylants peu énergiques.)

Par contre, l'emploi de l'amylate tertiaire de sodium, alcoolate très basique, soluble dans les solvants organiques, tels que les hydrocarbures benzèniques, l'éther anhydre et à action très rapide, permet de soder, donc d'alcoyler la plupart des cétones éthyléniques "statiques" ou non, possèdant des hygènes mobiles.

Ainsi furent alcoylées avec succès par la méthode au t-amylate des cétones telles que l'isophorone, la pipéritone, l'oxyde de mésityle, l'allylacétone etc... que Kon n'avait pu alcoyler en utilisant les agents de sodation habituels cités ci-dessus.

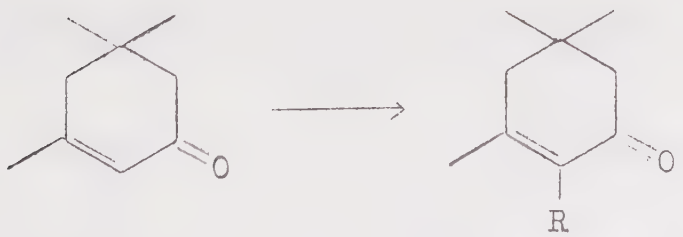
Ayant ainsi étudié la mono et polyalcoylation de nombreuses cétones éthyléniques et déterminé la structure des alcoylcétones obtenues, Conia a donné les règles suivantes quant à l'orientation de la réaction.

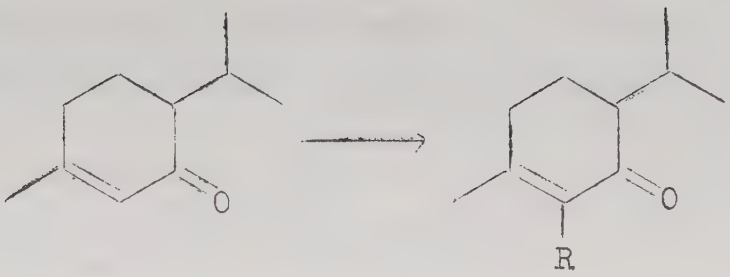


a) Une cétone α -éthylénique A, ayant un hydrogène sur le carbone α (et non totalement substituée sur le carbone γ) s'alcoyle toujours sur le carbone α', en donnant l'alcoylcétone B encore conjuguée, avec dans certains cas : un peu de l'isomère β -éthylénique.

Au stade de la monoalcoylation on n'a jamais constaté de substitution en α' ou γ .

Exemples d'alcoylation A ⟶ B : L'isophorone (4) et la pipéritone (5) qui conduisent aux cétones α -alcoylées.



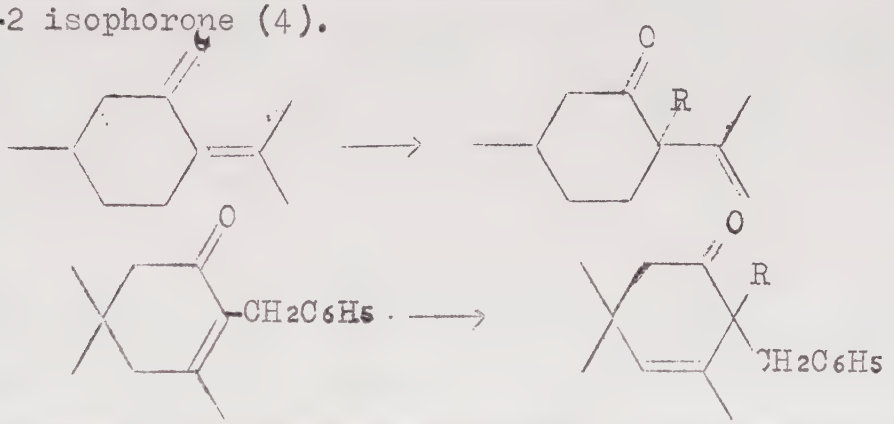


b) La monoalcoylation d'une cétone α -éthylénique B n'ayant pas d'hydrogène sur le carbone α, mais tautomérisable (ou la dialcoylation d'une cétone α -éthylénique A) peut conduire à deux cétones différentes.

C_1 : α,α -dialcoylée β-éthylénique.

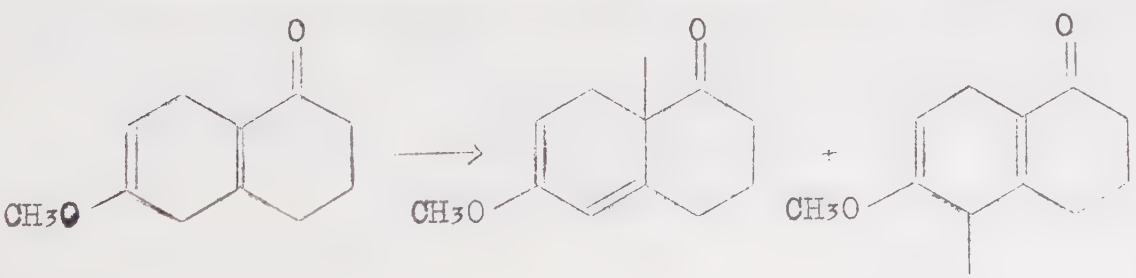
ou C_2 : α,γ -dialcoylée α -éthylénique, selon que l'attaque se fera de nouveau sur le carbone α ou sur le carbone γ .

Exemples d'alcoylation B $\longrightarrow C_1$: la pulégone (5), la benzyl-2 isophorone (4).



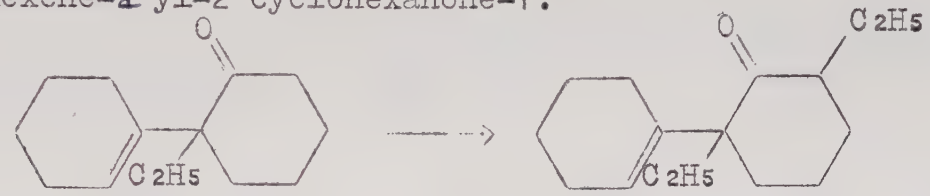
Exemple d'alcoylation B $\longrightarrow C_2$: allylation de l'allyl-2 isophorone (4) qui conduit à une cétone γ -allylée de structure non déterminée.

Exemple d'alcoylation B $\longrightarrow C_1+C_2$ (Birch) (2)



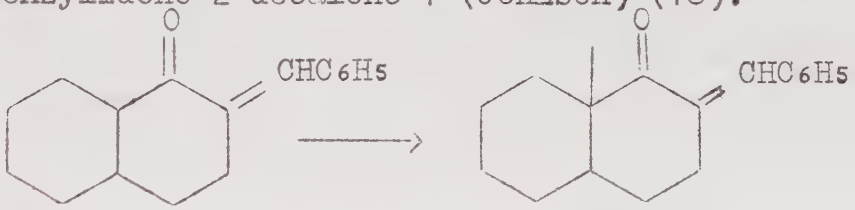
c)L'alcoylation d'une cétone β-éthylénique totalement substituée en α donc à liaison bloquée : C_1 conduit à la cétone D_1. On est ramené ici au cas simple d'une cétone saturée, la double liaison éthylénique n'intervernant plus dans la réaction

Exemple d'alcoylation $C_1 \longrightarrow D_1$: l'éthylation de l'éthyl-2 cyclohexène-2 yl-2 cyclohexanone-1.



d) Le cas de l'alcoylation de la cétone $C_2 \longrightarrow D_2$ (C_2 n'ayant plus d'hydrogène en γ) est notamment celui des styryl-cétones.

Exemple d'alcoylation $C_2 \longrightarrow D_2$: la méthylation angulaire de la benzylidène-2 décalone-1 (Johnson) (18).

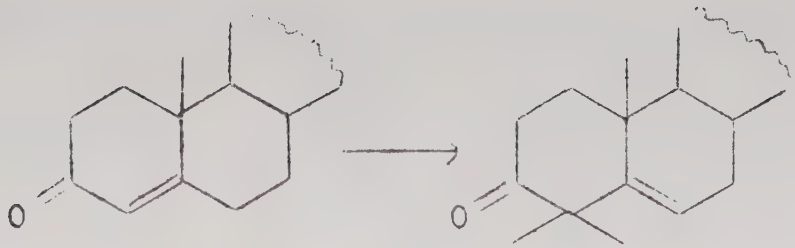


Nota : Une cétone éthylénique dont la double liaison C=C est située en γ par rapport au carbonyle ou plus loin, s'alcoyle comme si elle était saturée, la double liaison ne semblant pas intervenir dans l'ordre de mobilité des hydrogènes en α ou en α' (toute question de fragilité mise à part).

D'une façon générale ces règles donnant l'orientation dans l'alcoylation des cétones éthyléniques ont été confirmées, depuis ces premières publications par divers auteurs qui ont utilisé la méthode de Conia ou des méthodes approchées.

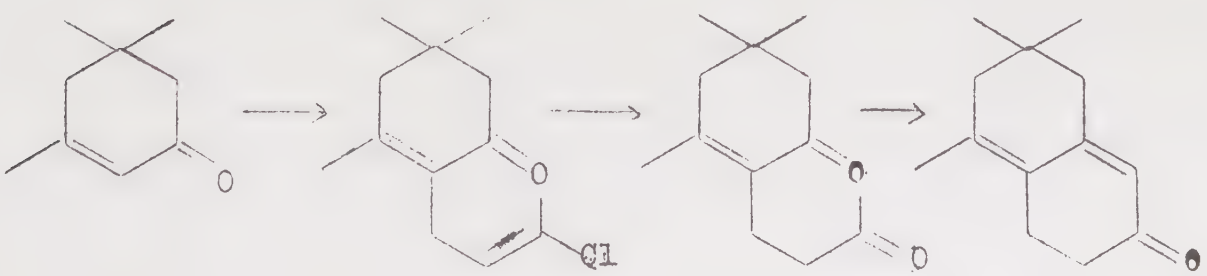
Par exemple : La benzylation en α de la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 (Jacquier, Melle Boyer) (17)

La diméthylation-4,4 de la cholestène-4 one-3 par Woodward (24-25)



-L'α monométhylation de l'eucarvone et de la dihydro-4,5 eucarvone (Corey) (9).

-L'alcoylation en α de l'isophorone par le dichloro-1,3 butène-2 permit à S. Julia (19) de cycliser l'α alcoyl-cétone obtenue en hexahydronaphtalénone.



C. MONO ET POLYALLYLATION DE QUELQUES CYCLOHEXENONES.

Le but de ce travail a été l'étude de la mono et de la polyalcoylation de quelques cyclohexènones par la méthode à l'amylate tertiaire de sodium, en vue de déterminer l'orientation des alcoylations successives dans les cas où la cétone α - β éthylénique reste conjuguée. (Dans le cas contraire les alcoylations se poursuivent nécessairement de l'autre côté du carbonyle, c'est-à-dire en α', puisque le carbone α n'a plus d'hydrogène et les groupements CO et C=C sont séparés.)

Nous avons choisi comme réactif alcoylant : le bromure d'allyle, d'abord parce que très réactif avec les cétones sodées donc conduisant à de bons rendements en alcoylcétones, ensuite parce qu'il conduit à des mono. et polyallylcétones toujours conjuguées (4). (Il en est de même pour les halogénures de méthyle qui donnent souvent des mono et polyméthylcétones toujours conjuguées, mais difficilement séparables.)

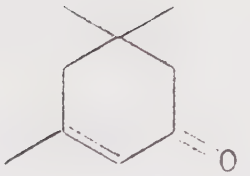
Nous avons poursuivi cette étude surtout du point de vue structural, les rendements que nous avons obtenus sont améliorables.

Notre étude a porté successivement sur la mono et polyallylation par la méthode au t-amylate des trois cétones éthyléniques conjuguées.

-La triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 one-1 (isophorone) (V)

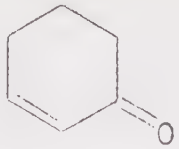
-La méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 (VI)

-La cyclohexène-2 one-1 (VII)



(V)

(VI)

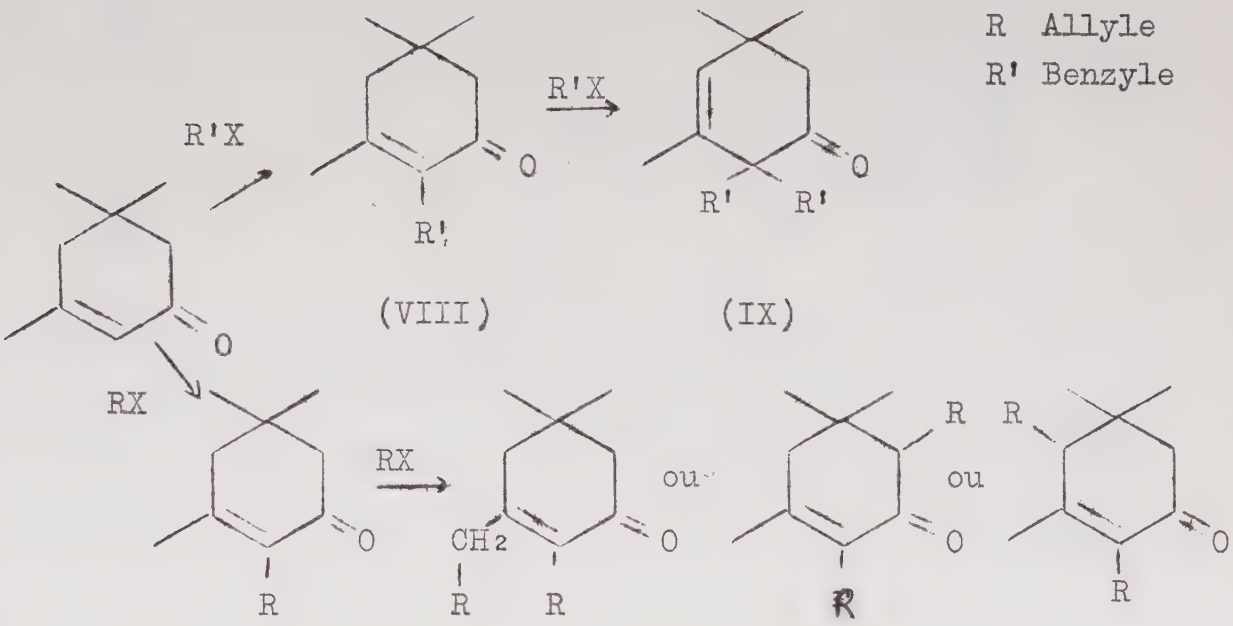


(VII)

Nous avons déterminé la structure des polyallylcétones obtenues.

Conia (4) puis Conia et Névot (8) ont étudié particulièrement l'alcoylation de l'isophorone (méthylation, allylation, benzylation).

Dans tous les cas la monoalcoylcétone obtenue a la structure α -alcoyl α -éthylénique (VIII et X).



R Allyle
R' Benzyle

(VIII) (IX)

(X) (XI) (XII) (XIII)

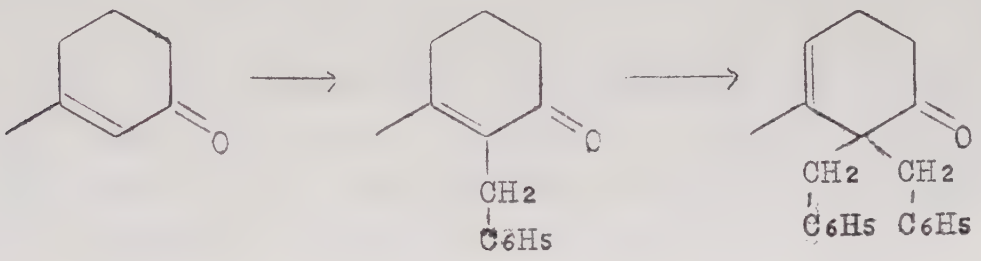
Mais la dialcoylation de l'isophorone (V) ou la monoalcoylation d'une α -alcoylisophorone (VIII ou X) conduit à des résultats qui dépendent de la nature du radical alcoyle fixé.

Ainsi la dibenzylation de l'isophorone (8) ou la monobenzylation de la benzylisophorone (8) conduit à la cétone α,α -dibenzylée β - γ éthylénique (IX).

Par contre, la diallylation de l'isophorone ou la monoallylation de l'allylisophorone (4) conduit à une seule diallylisophorone toujours conjuguée, qui peut donc avoir "a priori" la structure (XI) ou (XII) ou (XIII).

De la même manière Conia et Névot ont mono et polybenzylé la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 (8).

La monobenzylcétone obtenue a bien la structure α -benzylée α - β éthylénique (XIV) et la dibenzylcétone la structure α, α dibenzylée β - γ éthylénique à double liaison endocyclique (XV) comme pour l'isophorone.



(VI) (XIV) (XV)

Le gem-diméthyle de l'isophorone ne semble pas intervenir dans l'orientation de la seconde alcoylation.

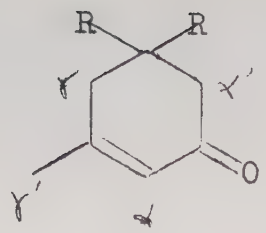
Le cas où l'halogénure d'alcoyle est le bromure d'allyle n'a pas été étudié.

Seul Edgar (13) a préparé l'allyl-2 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 à partir de l'ester de Hagemann.

A notre connaissance l'alcoylation de la cyclohexène-2 one-1, cétone très fragile en milieu alcalin n'a pas été non plus étudiée.

Contrairement aux cétones saturées dont le nombre de points d'attaque par le réactif électrophile est nécessairement limité à trois: les deux carbones en α et α du carbonyle et l'oxygène, les cétones α-β éthyléniques présentent théoriquement deux points d'attaque supplémentaires : les carbones en γ et γ'

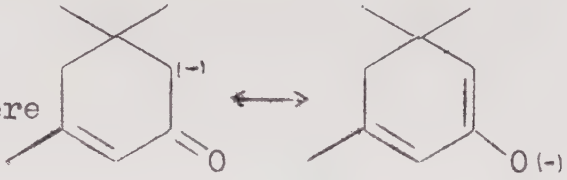
Les cyclohexènones du type (E) ont un carbone γ endocyclique, l'autre γ' exocyclique, pouvant donner lieu à la formation d'un carbanion à squelette entièrement transoïde ou plus ou moins cisoïde.



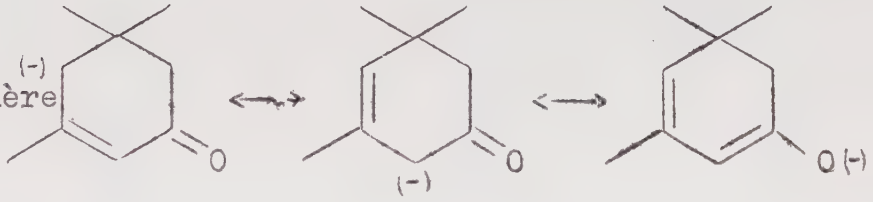
R : CH_3 (V)
R : H (VI)

L'ion négatif intermédiaire obtenu par protonation de la cétone (E) par l'amylate tertiaire de sodium, peut ainsi être constitué de trois ions mésomères en équilibre selon que le proton expulsé viendra des carbones α', γ ou γ'.

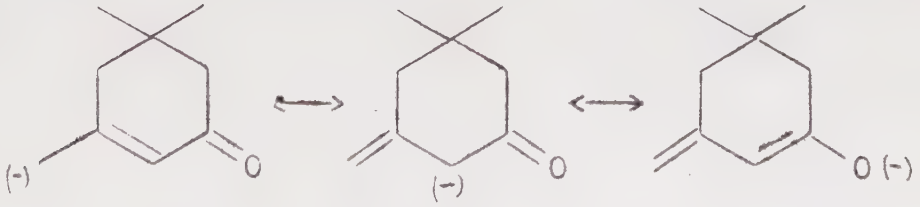
1er ion mésomère



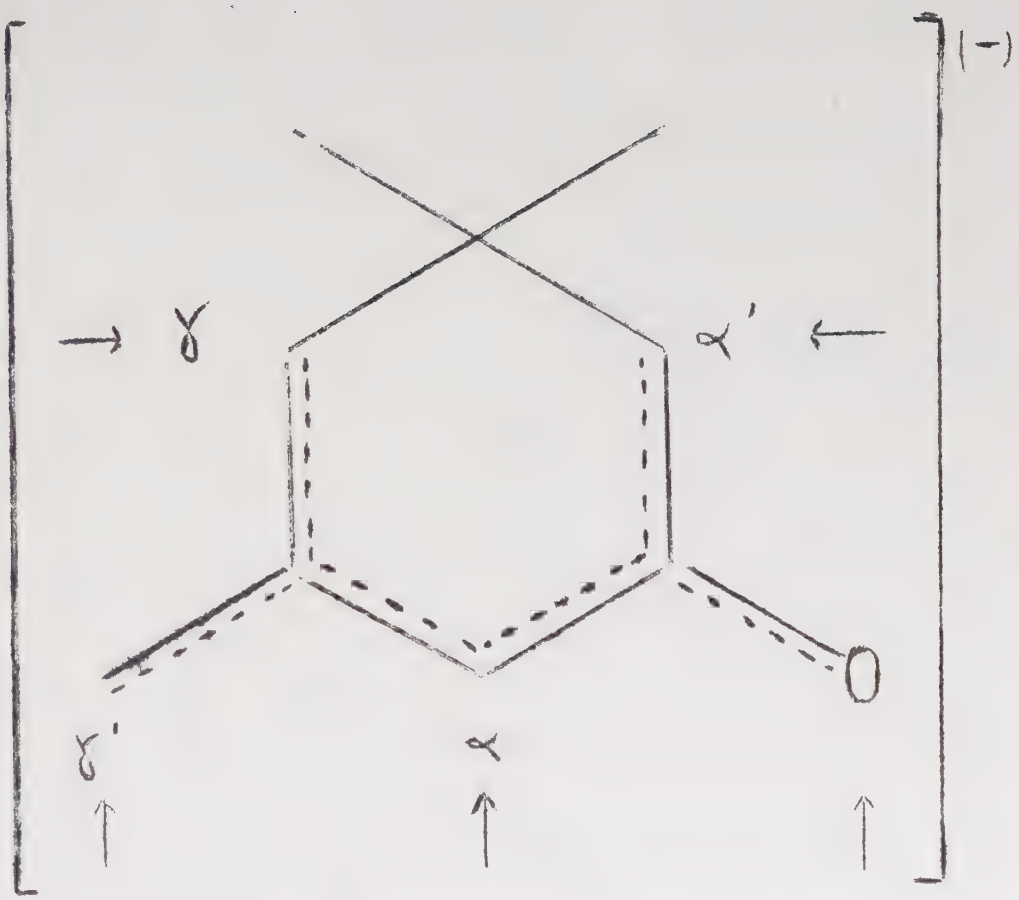
2ème ion mésomère



3ième ion mésomère

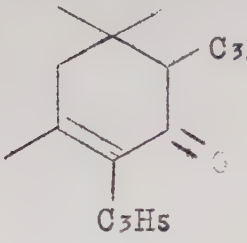


Ces trois ions mésomères en équilibre sont résumés par le schéma ci-dessous qui indique en même temps les possibilités d'attaque par les réactifs électrophiles.

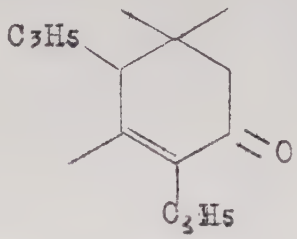


I.- MONO ET DIALLYLATION DE L'ISOPHORONE

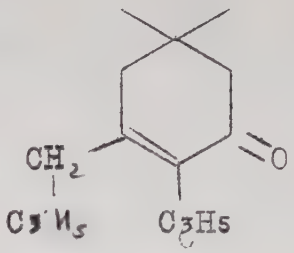
Nous avons repris l'étude de la diallylisophorone, cétone signalé par Conia comme étant conjuguée et ce, pour trancher entre les trois structures alors possibles :



(XII)



(XIII)



(XI)

La monoallylation de l'isophorone par le bromure d'allyle par l'intermédiaire de t-amylate de sodium, conduit à l'allylisophorone déjà décrite, chez laquelle le radical allyle est fixé en α du C=O sur la double liaison.

L'allylation de cette allylisophorone ou la diallylation directe de l'isophorone nous ont donné la même diallylisophorone sans que nous ayons constaté de différences importantes dans les rendements où la facilité de la réaction.

Cette dernière est en effet toujours conjuguée comme le prouvent son spectre infra-rouge avec de fortes bandes (C=O) à 1.660cm^{-1} et (C=C) à 1.640 cm^{-1}, son spectre ultra-violet avec un maximum d'absorption à 248 mμ (14.000) .

La différence constatée entre les positions des maximums d'absorption de l'isophorone (λ_{max}^{EtOH}: 235 mμ(12.000) et de la monoallylisophorone (λ_{max}^{EtOH}: 245 mμ (12.000) était une des preuves avancées pour montrer la position du radical allyle en α du C=O, l'effet bathochrome de 10 mμ étant dû au remplacement de l'hydrogène par le radical alcoyle, et ce, en accord avec les règles de Woodward (24) .

Le maximum d'absorption de la diallylisophorone à 248 mμ (14.000) très proche de celui de la cétone monoallylée prouve à la fois le maintien de la conjuguaison et l'emplacement du deuxième radical allyle en dehors du système conjugué.

Cette diallylisophorone donne une dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge F : 82°.

La comparaison des vitesses d'oximation de la monoallyl et de la diallylisophorone, très voisines, a permis d'éliminer la structure (XII) (4) où la seconde allylation avait lieu sur le carbone α'.

Pour pouvoir décider si la seconde attaque avait lieu sur le carbone γ, endocyclique ou γ', exocyclique, c'est-à-dire entre les deux structures (XI) et XIII) pour la diallylisophorone, les méthodes de dégradation étant sans intérêt, nous avons hydrogéné catalytiquement les doubles liaisons allyliques.

Nous avons ainsi obtenu une cyclohexènone conjuguée (λ_{max}^{EtOH} : 248-249 mμ (10.000), ν (C=O) 1.660 cm^{-1}, ν (C=C) 1.620 cm^{-1}) donnant une dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge F : 97-98°, cétone qui ne peut être que la butyl-3 diméthyl-5,5 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 (XVI) ou la dipropyl-2,4 triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 one-1 (XVII).

I. b. SYNTHESE UNIVOQUE DE LA DIALLYLISOPHORONE TETRAHYDROGENEE

Comme nous avions des raisons de penser que la diallylisophorone avait la structure (XI) donc que la cétone tétrahydrogénée devait être (XVI), nous avons entrepris la synthèse univoque de cette dernière : la butyl-3 diméthyl-5,5 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 .

Selon la méthode décrite par Franck (14) on a préparé l'éther énolique (XIX) de la dimédone (XVIII) sur lequel on a fait réagir, le bromure de butyle magnésium. Comme dans le cas général (14) on a obtenu une cétone α-éthylénique conjuguée : la butyl-3 diméthyl-5,5, cyclohexène-2 one-1 (ν (C=O) 1.660cm^{-1} ν (C=C) 1.625 cm^{-1} et λ_{max}^{EtOH} : 241 mμ (12.800) (XX).

Par allylation de celle-ci selon le procédé habituel, on a obtenu : l'allyl-2 butyl-3 diméthyl-5,5 cyclohexène-2 one-1 (XXI)) cétone toujours conjuguée (ν (C=O) 1.660 cm^{-1}, ν (C=C) 1.620 cm^{-1}, une faible bande à 1.710 cm^{-1} montre la présence d'un peu de la cétone isomère non conjuguée) et substituée en α sur le système conjugué (λ_{max}^{EtOH} : 246-247 mμ (7.000).

L'hydrogénation catalytique de la double liaison allylique de la cétone (XXI) conduit à la butyl-3 diméthyl-5,5 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 (XVI).

Le spectre infra-rouge de cette cétone ne présente plus les bandes caractéristiques du radical allyle à 905 et 995 cm^{-1}, mais conserve les bandes à 1.710 cm^{-1}, 1.660 cm^{-1}, 1.620 cm^{-1}.

Son spectre ultra-violet est très voisin de l'allylcyclohexènone (XXI) (λ_{max}^{EtOH} : 249 mμ(7.900).

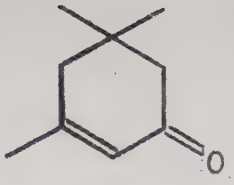
Sa dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge, fond à 97-98°. On peut ainsi constater que toutes les caractéristiques de la butyl-3 diméthyl-5,5 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 de synthése univoque, sont identiques à celles de la diallylisophorone tétrahydrogénée.

Les seules légères différences qui apparaissent dans les intensités des bandes des spectres infra-rouges des deux cétones proviennent de la présence, dans des proportions un peu différentes de l'isomère non conjugué.

Le mélange des deux dinitro-2,4 phénylhydrazones fond aussi à 97-98°, sans dépression, leurs spectres infra-rouges sont absolument identiques.

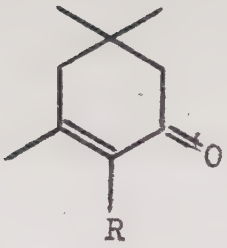
L'identité de la diallylisophorone tétrahydrogénée et de la butyl-3 diméthyl-5,5 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 montre donc la substitution d'un hydrogène du méthyle exocyclique (γ') dans la seconde allylation de la triméthyl 3,5,5 cyclohexène-2 one-1.

R = allyle
R' = propyle



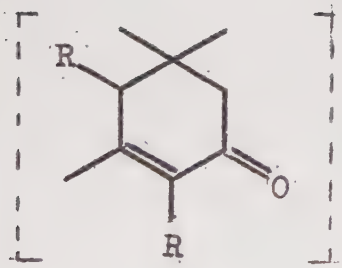
(V)

allylation



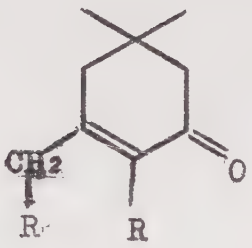
(X)

allylation



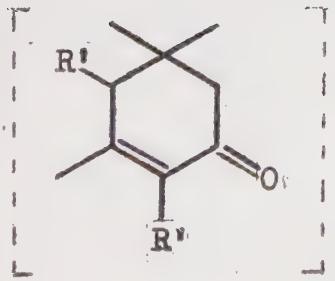
(XIII)

ou



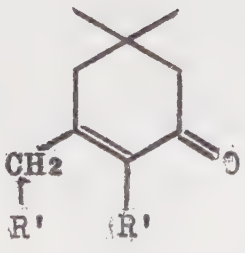
(XI)

$2H_2$ | Pt



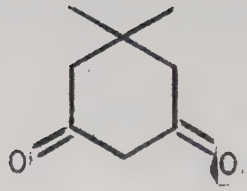
(XVII)

ou



(XVI)

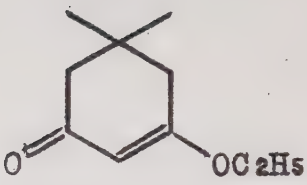
H_2 / Pt



(XVIII)

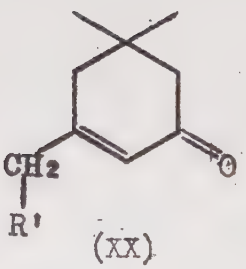
C_2H_5OH

$-H_2O$



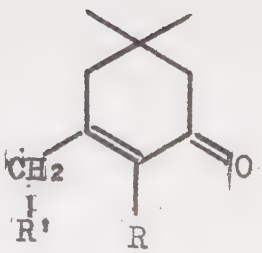
(XIX)

$R'CH_2MgX$



(XX)

allylation



(XXI)

II.a. MONO ET DIALLYLATION DE LA METHYL -3 CYCLOHEXENE-2 ONE-1

On pouvait penser que le gem-diméthyle de l'isophorone était responsable de la fixation du second radical allyle sur le carbone γ' (plutôt que γ), on a donc soumis la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 (VI) à la même diallylation.

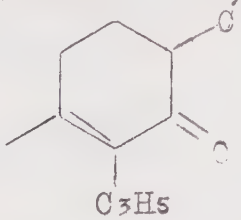
Comme dans le cas général des cétones α-éthyléniques tautomérisables et ayant un hydrogène en α, on a ainsi obtenu au stade de la monoallylation, la cétone α-allylée α-éthylénique (XXII) (ν(C=O) 1.660 cm^{-1}, ν (C=C) 1.625 cm^{-1}, λ_{max}^{EtOH} :242 mμ (12.800) en accord avec les règles de Woodward pour le chromophore $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C=\underset{R}{C}-C=O$ $R \neq H$)

La monoallylation de cette cétone (XXII) ou la diallylation directe de la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 conduisent à la même diallylcétone toujours conjuguée, comme le prouvent son spectre infra-rouge (ν(C=O) 1.660 cm^{-1}) et son spectre ultra-violet (λ_{max}^{EtOH} : 245 m μ (14.600).

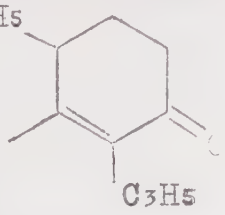
La seconde allylation n'a donc pu avoir lieu sur le carbone situé en α du carbonyle car elle aurait conduit nécessairement à une cétone β -éthylénique.

Pour trouver la structure de la cétone diallylée, nous avons procédé aux mêmes opérations que pour la détermination de la structure de la diallylisophorone.

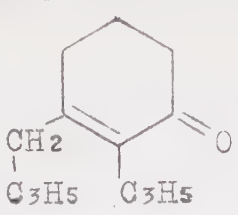
La méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 diallylee ne pouvant avoir que les structures (XXIII) ou (XXIV) ou (XXV) nous en avons hydrogéné les doubles liaisons allyliques et obtenu ainsi la cétone dipropylée correspondante (ν (C=O) 1.665 cm^{-1}, ν (C=C) 1.620 cm^{-1}, λ_{max}^{EtOH} : 245 m μ (10.700) 310 mμ(61). Sa dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge fond à114-115°.



(XXIII)



(XXIV)



(XXV)

II. b. SYNTHESE UNIVOQUE DE LA BUTYL-3 PROPYL-2 CYCLOHEXENE-2 ONE-1.

Nous avons alors réalisé la synthèse univoque de la propyl-2 butyl-3 cyclohexène-2 one-1 (XXVI) que nous pouvions supposer être identique à la cétone obtenue par tétrahydrogénation de la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 diallylée.

L'éther énolique (XXVIII) de la cyclohexanedione-1,3 traité par le bromure de butyle-magnésium nous a conduit à la butyl-3 cyclohexène-2 one-1 (XXIX) (ν (C=O)1.660cm^{-1}, ν(C=C)1.625cm^{-1} λ_{max}^{EtOH}:236mμ(15900),307-310mμ(62).

Selon le mode opératoire habituel elle a été allylée par action du bromure d'allyle en présence de t-amylate de sodium (4).On a ainsi obtenu l'allyl-2 butyl-3 cyclohexéne-2one-1 (XXX)(ν(C=O)1.665cm^{-1}, ν(C=C)1.625cm^{-1}, λ_{max}^{EtOH}:242-243mμ (19.000),303-308mμ(4),en parfait accord avec les règles de Woodward.

Par hydrogénation catylitique de la double liaison allylique, on a obtenu la butyl-3 propyl-2 cyclohexène-2 one-1(XXVI) cétone toujours conjuguée comme le prouvent son spectre ultraviolet (λ_{max}^{EtOH} :244-245 mμ(11.600),308 mμ(65) et son spectre infra-rouge (ν (C=O)1.660cm^{-1}, ν(C=C)1.620cm^{-1}) qui ne presente plus les bandes caractéristiques du radical allyle à905cm^{-1} et 995cm^{-1} mais toujours une faible bande à 1710cm^{-1}.

Sa dinitro-2,4phénylhydrazone rouge fond à 115°.

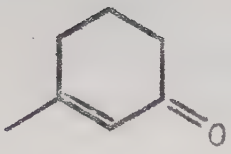
Toutes les caractéristiques de cette propyl-2 butyl-3 cyclohexène-2 one-1 de synthèse univoque sont identiques à celles de la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 diallylée et tétrahydrogénée, et permettent de conclure à l'identité de ces deux cétones.

Les seules différences qui apparaissent dans les spectres infra-rouges sont dûes ici aussi à la présence en quantités différentes de l'isomère non conjugué.

Par contre le mélange des deux dinitro-2,4 phénylhydrazones fond comme elles deux à 115°.

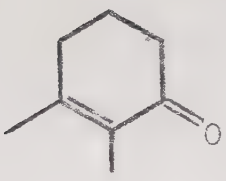
Les spectres infra-rouges de ces deux dinitro-2,4 phénylhydrazones sont absolument identiques.

R = allyle
R' = propyle



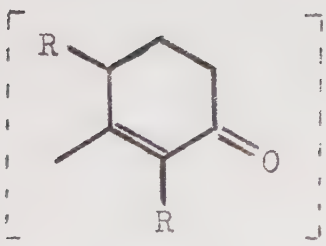
(VI)

allylation

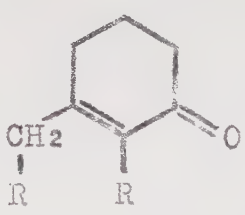


(XXII)

allylation

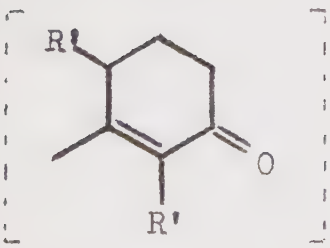


ou

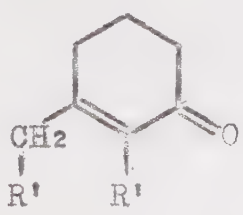


(XXIV) (XXV)

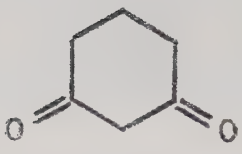
$2H_2$ | Pt



ou

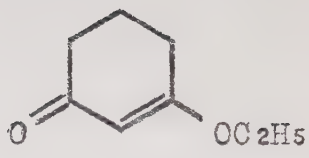


(XXVI)



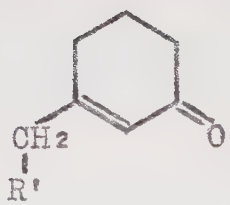
(XXVII)

C_2H_5OH
$-H_2O$



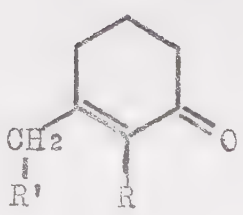
(XXVIII)

$R'CH_2MgX$



(XXIX)

allylation



(XXX)

H_2 / Pt

L'identité de la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 diallylée puis tétrahydrogénée et de la butyl-3 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 prouve donc la subtitution d'un hydrogène du méthyle exocyclique (γ') dans la seconde allylation de la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1.

Le gem-diméthyle de l'isophorone n'est donc pas responsable de l'orientation de la seconde allylation sur le carbone γ'.

III.a . MONO ET POLYALLYLATION DE LA CYCLOHEXENE-2 ONE-1

L'étude des deux méthylcyclohexèrone (V et VI) précédentes semble montrer que l'alcoylation vinylogique est favorisée lorsque la cyclohexènone conjuguée n'a plus d'hydrogène en α mais possède un méthyle adjacent au carbone β .

C'est ce méthyle qui subit alors l'attaque du réactif alcoylant.

Il était donc intéressant de soumettre à la même réaction (mono et polyallylation)la cyclohexène-2 one-1 (VII)elle-même.

Cette cétone s'est révélée d'une fragilité beaucoup plus grande en milieu alcalin.

Les rendements en dérivés allylés sont faibles et la méthode d'alcoylation n'a pas ici d'intêret préparatif.

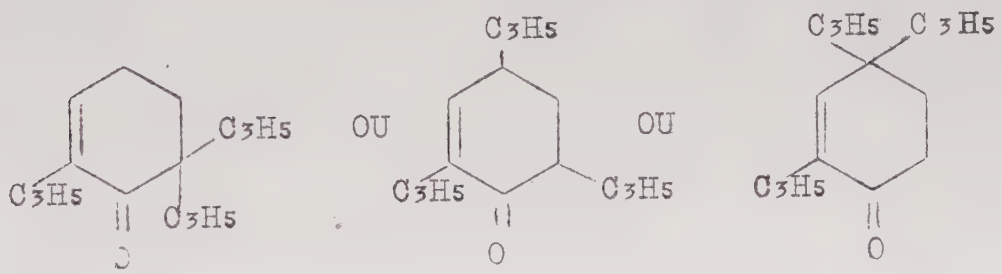
Cependant plusieurs expériences ont été réalisées en vue d'isoler et de déterminer la structure des cyclohexènones formées dans les stades successifs d'allylation.

La monoallylation de la cyclohexène-2 one-1 par le bromure d'allyle,par l'intermédiaire du t-amylate de sodium, conduit à l'allyl-2 cyclohexène-2 one-1 (XXXI) cétone α - allylée comme dans le cas général des cétones α-éthyléniques tautomérisables (ν(C=O) 1.710 cm^{-1} f 1.675 cm^{-1} FF , λ_{max}^{EtOH} : 231 mμ(5600).

Il nous a été impossible d'isoler la diallylcyclohexènone l'allylation en quantités équimoléculaires conduisant déjà à un très faible rendement en monoallylcyclohexènone (XXXI) et en un peu moins faible en triallylcyclohexènone (XXXII). La triallylcyclohexènone obtenue est toujours conjuguée, comme le prouvent son spectre infra-rouge (ν(C=O) 1.705 cm^{-1} f, 1.670 cm^{-1}FF)

son spectre ultra-violet (λ_{max}^{EtOH} : 235 mμ (6.800)

Cette cétone toujours conjuguée peut présenter l'une des trois structures suivantes : (XXXII) ou (XXXIII) ou (XXXIV)



(XXXII) (XXXIII) (XXXIV)

Pour pouvoir décider du sens de l'orientation de la deuxième et de la troisième allylations nous avons hydrogéné la triallylcyclohexènone en tripropylcyclohexanone (ν (C=O) 1705 cm^{-1} FF).

Enfin nous avons pu isoler une fraction contenant de la triallylcyclohexènone et de la tétraallylcyclohexènone.

Bien que la cétone tétraallylée n'ait pu être isolée pure nous avons déterminé le sens de l'orientation de la quatrième allylation.

Le spectre infra-rouge de la fraction isolée présentant deux bandes fortes à 1.705 cm^{-1} et 1.67 5 cm^{-1} nous a permis d'attribuer la bande ν (C=O) conjuguée à 1.675 cm^{-1} à la cétone triallylée et celle à 1.705 cm^{-1} non conjuguée à la cétone tétraallylée, laissant supposer ainsi pour cette dernière une structure α, α, α', tétraallylée β- éthylénique.

Nous avons donc décahydrogéné ce mélange de cétones éthylénique en cétones saturées. Nous avons ainsi isolé une tétrapropylcyclohexanone solide, cristaux blancs F : 43° (ν (C=O) 1.685 cm^{-1} FF) .

III. b. SYNTHESE UNIVOQUE DES CETONES SATUREES CORRESPONDANTES.

Comme les résultats précédents laissaient prévoir une structure α , α', α' allylée α-éthylénique et α, α, α', α' allylée β-éthylénique pour les tri et tétraallylcyclohexènones, nous avons préparé en une seule opération la tri et la tétraallylcyclohexanone (XXXVIII) et (XXXIX) (déjà décrites par Cornubert(10) en utilisant le t-amylate de sodium.

Par hydrogénation catalytique au platine des trois doubles liaisons allyliques de la triallyl-2,2,6, cyclohexanone-1 (XXXVIII) nous avons obtenu la tripropyl-2,2,6 cyclohexanone (XXXVI) dont le spectre infra-rouge absolument identique à celui de la triallylcyclohexènone octahydrogénée nous a permis de conclure que par triallylation de la cyclohexène-2 one-1 on obtient la triallyl-2,6,6 cyclohexène-2 one-1 (XXXII).

De la même manière nous avons obtenu la tétrapropyl-2,2,6,6 cyclohexanone (déjà décrite par Cornubert)(10) F: 43°

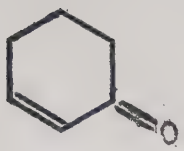
Les points de fusion F: 43° et les spectres infra-rouges des deux cétones sont absolument identiques.

La quatrième attaque a donc lieu sur le carbone γ avec déplacement de la double liaison $\alpha\beta$ en $\beta\gamma$; on obtient : la tétraallyl-2,2,6,6 cyclohexène-3 one-1 (XXXV).

L'orientation de l'allylation de la cyclohexène-2 one-1 se fait donc successivement sur les carbones β , α', γ', donnant toujours une cétone conjuguée, puis sur le carbone γ avec déplacement de la double liaison γ -β éthylénique en β - γ.

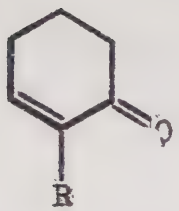
Cette étude ne nous a pas permis de mettre en evidence une attaque sur le carbone γ endocyclique.

R = allyle
R' = propyle



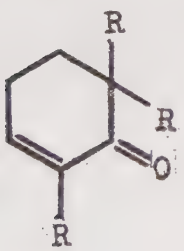
(VII)

allylation



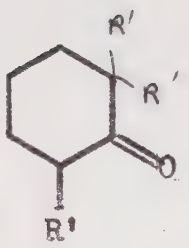
(XXXI)

diallylation



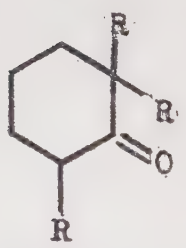
(XXXII)

$4H_2$, Pt



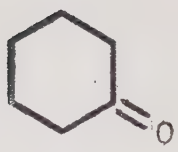
(XXXVI)

$3H_2$, Pt

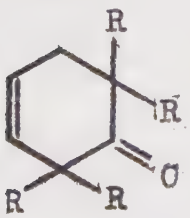


(XXXVIII)

triallylation

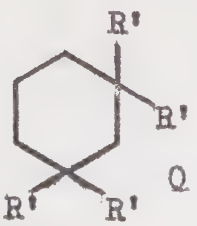


allylation



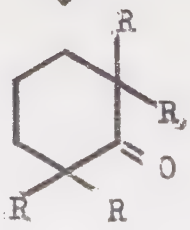
(XXXV)

$5H_2$, Pt



(XXXVII)

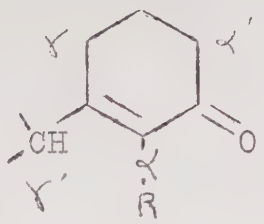
$4H_2$, Pt



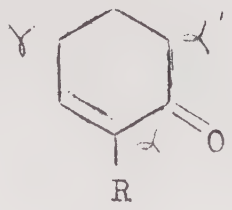
(XXXIX)

D. DISCUSSION.

Les résultats exposés ci-dessus laissent prévoir que lorsqu'on soumet à la réaction d'alcoylation, une cyclohexènone substituée en α par un radical aliphatique R tel qu'un allyle (*) et en β par un radical dont le premier carbone (γ') adjacent au cycle possède au moins un hydrogène, une telle cétone G sera alcoylée sur le carbone γ' et non pas sur le carbone α (comme c'est le cas de la plupart des cétones de la forme $-CH(R)-C=C-CO-CH_2-$, qui conduisent ainsi à une cétone éthylénique qui n'est plus conjuguée.)



(G)



(H)

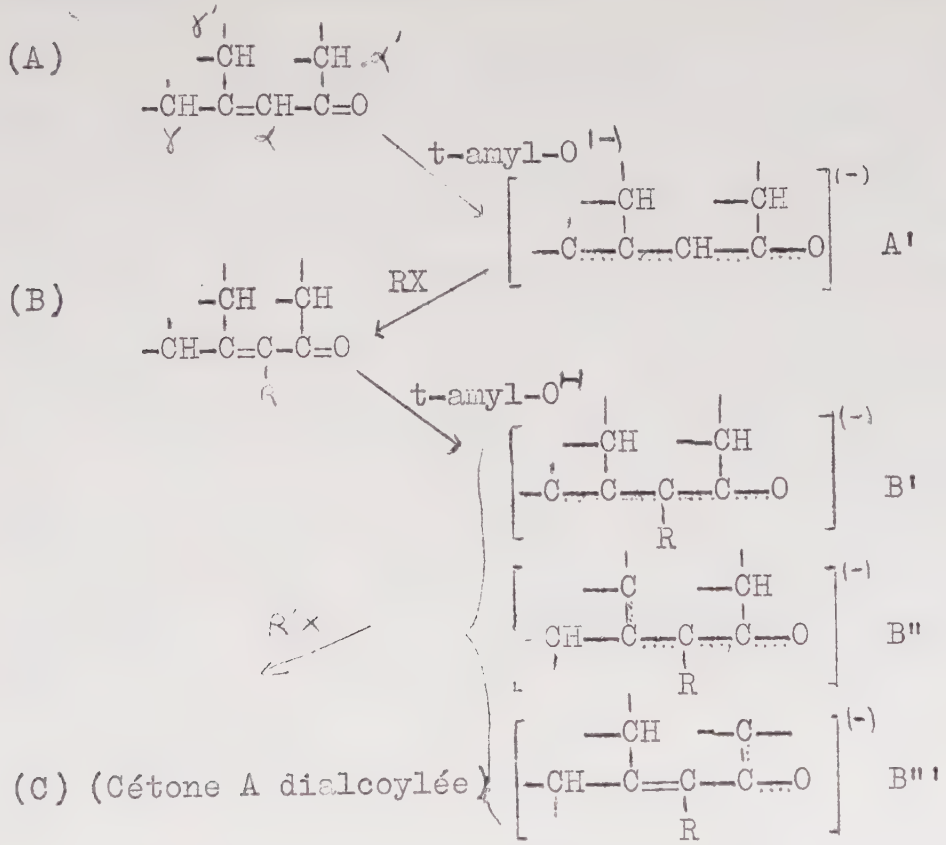
Par contre une cyclohexènone H non substituée en β donc n'ayant pas de carbone γ' exocyclique, ne sera pas pour cela alcoylée sur le carbone γ du cycle, elle ne le sera pas non plus en α, en donnant une cétone qui n'est plus conjuguée, mais elle sera alcoylée en α'. C'est seulement lorsqu'il n'y aura plus d'hydrogène en γ' que la substitution aura lieu sur le carbone α, conduisant alors à une cétone β - γ éthylénique totalement substituée en α et α'.

Une explication de ces différences dans l'orientation de la réaction d'alcoylation peut être trouvée en considérant le carbanion intermédiaire.

(*) Si ce radical est un méthyle, il semble que l'orientation ait lieu aussi sur le carbone γ' exocyclique, la polyméthylation de l'isophorone par la méthode au t-amylate avec un halogénure de méthyle conduit à des polyméthylisophorones encore conjuguées (4).

Dans la dialcoylation d'une cétone éthylénique A (ou la monoalcoylation d'une cétone B), c'est le carbanion B' né de B qui régit l'orientation de la deuxième alcoylation, donc la structure de la dialcoylcétone C formée.

Si, chez les cétones A et B il y a un deuxième carbone en γ du carbonyle porteur d'au moins un atome d'hydrogène, il nous faut considérer également le carbanion B", enfin si la cétone n'est pas totalement substituée en α', pourra intervenir aussi le carbanion B"'. Ce sont ces trois ions mésomères en équilibre qui, par réaction avec l'alcoylant donneront la cétone dialcoylée C dérivée de A.



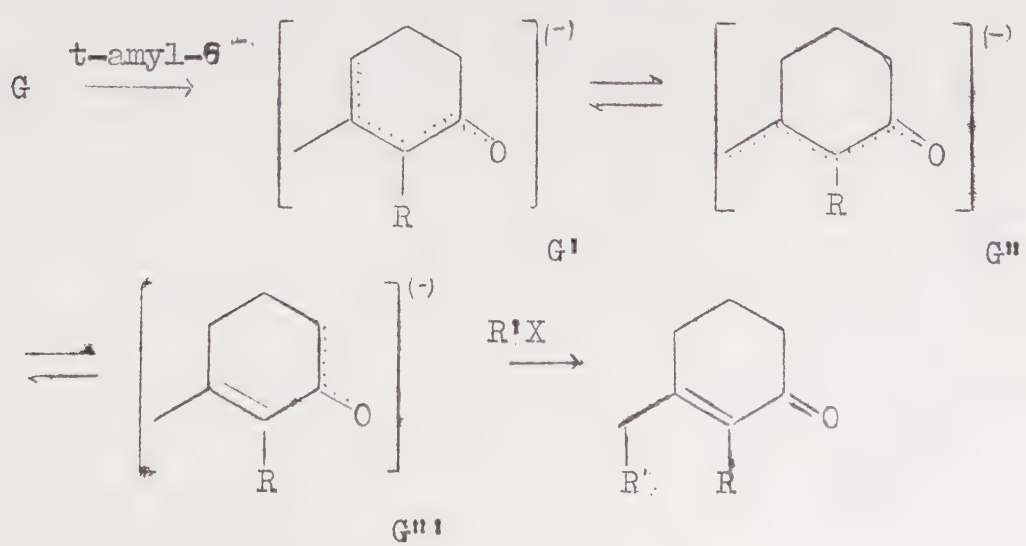
Toutes les cétones du type A donnent par monoalcoylation la monalcoylcétone B (4)(plus ou moins souillée de l'isomère $\beta-\gamma$ éthylénique.)

Dans le schéma qui résume le mécanisme, nous n'avons pas fait figurer les carbanions A" et A"' qui correspondraient à B" et B"' et devraient en toute rigueur être considérés. Ils sont d'ailleurs inutiles pour interpréter la monoalcoylation des cétones du type A, laquelle a toujours lieu sur le carbone .

En effet le carbanion A' résonne le plus souvent sans encombre. Sur le carbone négatif α, centre du système en résonance et le plus proche de l'atome d'oxygène, sera concentrée la charge négative; d'autre part, l'hydrogène lié à ce carbone contribue à l'accumulation de la charge sur ce dernier, d'où la substitution toujours constatée à ce niveau, même dans le cas de cyclohexènones telles que V et VI dont le carbanion présente au niveau de ce carbone un empêchement stérique notable à la résonance (les carbones trigonaux 1,2,3,et 4 faisant partie d'un cycle en C_6.)

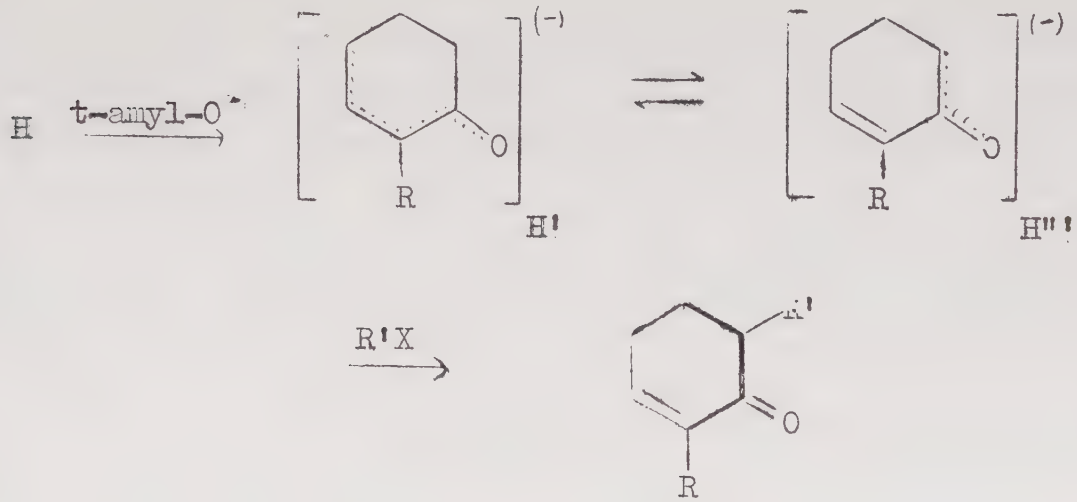
Une cétone B s'alcoyle presque toujours également en α, bien qu'un substituant alcoyle R plus encombrant que H remplace ce dernier. (Si R est un substituant notablement électropositif par exemple : un benzyle, il favorise nécessairement l'orientation en α, d'où la dibenzylation en α toujours constatée pour les cétones α -éthyléniques même pour celles qui, comme les cyclohexènones V et VI mettent en jeu un carbanion qui présente à ce niveau un empêchement stérique partiel à la résonance.)

Mais si R est un substituant trop faiblement électropositif par exemple : un méthyle ou même un allyle, l'empêchement stérique à la résonance peut être suffisant pour imposer l'orientation. C'est ce qui semble s'imposer pour les cétones G (R= méthyle ou allyle) pour lesquelles l'attaque de l'alcoylant



RX n'est pas orientée sur le carbone α déjà substitué mais sur le carbone γ' exocyclique (du carbanion G") au niveau duquel il n'y a aucun empêchement à la résonance.

Par contre, pour les cétones H (R= méthyle ou allyle) qui sont des cétones du type B dont le carbanion (H' $\rightleftharpoons$ H"') présente le même empêchement à la résonance au niveau des carbones α et γ (dans H') mais n'ont pas de carbone exocyclique γ', verront intervenir le carbanion H"' et seront alcoylées en α'.



Enfin la présence constatée dans les différents stades d'allylation des cyclohexénones V, VI, et VII de l'isomère non conjugué à côté du conjugué, ne peut intervenir pour conduire à une dialcoylation même partielle en α, de ces dernières, car les isomères conjugué et non conjugué d'une même cétone doivent donner naissance au même carbanion.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Les spectres d'absorption infra-rouge ont été mesurés sur un appareil Perkin-Elmer (modèle 21) à optique ClNa, directement pour les composés liquides et en pastille BrK pour les composés solides.

Dans le texte, après les bandes d'absorption en cm^{-1} les lettres FF, F, m, ff, f, signifient respectivement :très forte, forte, moyenne, faible, très faible.

Les spectres d'absorption ultra-violette ont été mesurés sur des appareils Beckman DK 1 et DK 2, en solution dans l'alcool à 95° sauf pour ceux des dinitro-2,4 phénylhydrazones réalisés en solution dans le chloroforme.

Les chromatographies en phase vapeur ont été effectuées avec un appareil Aerograph à colonne de silicone, à 250°, sous un débit d'azote de 35cm^3/mn.

Les points de fusion ont été pris avec un bloc Kofler et les points d'ébullition avec des thermomètres Ace Glass.Les températures indiquées dans le texte sont donc des températures corrigées.

1.c. MONO ET DIALLYLATION DE L'ISOPHORONE

Allyl-2 triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 one-1 $C_{12}H_{18}$ (X)

A un mélange de 89 g (0,64 mole) de triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 one-1 (V), 85 g (0,7I mole) de bromure d'allyle, 500 cc d'éther anhydre, agité et refroidi, on ajoute lentement 365 cc de t- amylate de sodium en solution benzènique 1,92 N (0,7 mole). On chauffe à reflux pendant une heure, on laisse refroidir. On reprend à l'eau chlorhydrique, puis à l'eau pure. La phase organique est décantée, séchée sur chlorure de calcium. On chasse le solvant sous vide puis on rectifie.

On isole a) la triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 one-1 (V)
qui n'a pas réagi
33 g (0,24 mole)
Eb_{15} : 92° n_D^{19} : 1,4785

b) l'allyl-2 triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 one-1 (X)
30 g (Rdt 42 °/°)
Eb_{15} : 115°-II8° n_D^{19} : 1,4915
Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} : 245 mμ (12.000)
Spectre IR : ν CO (=CH-C=O) 1670 cm^{-1} FF
δ CH (=C-H) 915 et 1000 cm^{-1} F

c) l'allyl-2(butène-3 yl-3 diméthyl-5,5 cyclohexène-2 one-1 $C_{15}H_{22}O$ (XI)
29 g (Rdt : 33 °/°)
Eb_8 : 140-I42° $n_D^{19,5}$: 1,4990
identique à la cétone obtenue par monoallylation de la monoallylisophorone. (voir ci-dessous)

Allyl-2 butène-3 yl-3 diméthyl-5,5 cyclohexène-2 one-1 $C_{15}H_{22}O$ (XI)

Selon le mode opératoire précédent, un mélange de 24g (0,133 mole) d'allyl-2 triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 one-1(X), 19 g (0,157 mole) de bromure d'allyle,175 cc d'éther anhydre, est traité par 75 cc de t- amylate 1,93 N (0,145 mole).

On isole 10g(0,057 mole) de la cétone de départ puis l'allyl-2 butène-3 yl-3 diméthyl-5,5 cyclohexène-2 one-1 (XI) 8,5g (0,039 mole) Rdt:41°/o.

Eb_9:142°-144° n_D^{20}: 1,5002

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} : 248 mμ (14.000)

Spectre IR : ν CO (C=O) 1710 cm^{-1} f

ν CO (=CH-C=O) 1665 cm^{-1} FF

ν CC (C=C) 1640 cm^{-1} F

δ CH (=C-H) 900 et 995 cm^{-1} F

Dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge F:82° en accord avec Conia (4).

Butyl-3 diméthyl-5,5 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 $C_{15}H_{26}O$ (XVI)

Cette cétone n'est pas décrite dans la littérature.

On hydrogène 10,5g (0,05mole) d'allyl-2 butène-3 yl-3 diméthyl-5,5 cyclohexène-2 one-1 (XI) dissous dans 50cc d'ether anhydre à la pression ordinaire en présence de 2g de platine Vavon.

On fixe 1120 cc (0,05 mole) d'hydrogène.On décante le catalyseur et chasse le solvant sous vide. On isole quantitativement la butyl-3 diméthyl-5,5 propyl-2 cyclohexène-2 one-1.

$Eb_{16,5}$: 132° n_D^{21} : 1,4783

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} : 248-249 mμ (10.000)

Spectre IR : ν CO (C=O) 1710 cm^{-1} m

ν CO (=CH-C=O) 1660 cm^{-1} FF

ν CC (C=C) 1620 cm^{-1} F

Ce spectre est pratiquement superposable à celui de la butyl-3 diméthyl-5,5 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 de synthèse univoque, qui contient un peu plus de la cétone isomère β - γ éthylénique et de la cétone totalement saturée.(voir p.37).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge F: 97-98°

Analyse $C_{21}H_{30}N_4O_4$ Calc.°/$_o$N:13,96 Tr. °/$_o$: 13,77

Spectre IR entièrement superposable à celui de la dinitro-2,4 phénylhydrazone (F : 97-98°) de la butyl-3 dimé-

thyl-5,5 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 de synthèse univoque. (voir p. 52)

Le mélange des deux dinitrophénylhydrazones n'accuse pas de dépression du point de fusion

I.bis. SYNTHESE UNIVOQUE DE LA BUTYL-3 DIMETHYL-5,5 PROPYL-2 CYCLOHEXENE-2 ONE-1

Diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3 (dimédone) $C_8H_{12}O_2$ (XVIII)

Selon la méthode décrite dans " Organic Syntheses" (21), on dissout 23 g (1 at) de sodium dans 400 cc d'éthanol absolu. Puis on ajoute 170 g (1,06 mole) de malonate d'éthyle et lentement 100 g (1,02 mole) d'oxyde de mésityle (Eb: 129°). On chauffe à reflux avec agitation pendant 2 h, puis on ajoute une solution de 125 g de potasse (2,2 moles) dans 575 cc d'eau On chauffe à nouveau à reflux pendant 6 h. Le mélange encore chaud est rendu acide au tournesol par une solution chlorhydrique diluée. On distille le plus d'alcool possible. Le résidu est ensuite porté à l'ébullition avec 15 g de Norite, quand la décarboxylation est terminée on filtre la Norite. Le filtrat rendu nettement acide par l'acide chlorhydrique, est chauffé quelques minutes. On laisse refroidir : la dimédone précipite.

On en obtient 100 g (Rdt 68 °/₀) (XVIII)

F : 145-147°

Ethoxy-3 diméthyl-5,5 cyclohexène-2 one-1 $C_{10}H_{16}O_2$ (XIX)

Selon Frank (14) on chauffe à reflux avec un Dean-Stark (pour éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation) pendant 60 h, 52 g (0,370 mole) de diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3, 66 cc(52 g) d'alcool absolu, 400 cc de benzène et 1 g d'acide para-toluènesulfonique. On chasse ensuite le solvant sous vide, l'éther énolique (XIX) précipite. Il est recristallisé dans l'éther de pétrole.

On obtient 56 g (Rdt 89 °/₀) d'éthoxy-3 diméthyl-5,5 cyclohexène-2 one-1. F: 59°.

Butyl-3 diméthyl-5,5 cyclohexène-2 one-1 $C_{12}H_{20}O$ (XX)

Cette cétone n'est pas décrite dans la littérature
On verse lentement 102 g (0,75 môle) de bromo-1 butane rectifié dissous dans 200 cc d'éther anhydre dans un ballon contenant 18 g de magnésium (0,75 at.) et 100 cc d'éther anhydre. Quand l'addition est terminée, on ajoute avec agitation et le plus rapidement possible une solution éthérée de 34 g (0,2 mole) d'éthoxy-3 diméthyl-5,5 cyclohexène-2 one-1.
On chauffe à reflux 10 minutes, puis on verse le mélange sur de la glace acidifiée par de l'acide chlorhydrique concentré. On filtre et décante. La phase aqueuse est lavée à l'éther. Les phases éthérées sont rassemblées, séchées sur chlorure de calcium et rectifiées.

On obtient 23 g (Rdt 64°/$_o$) de butyl-3 diméthyl-5,5 cyclohexène-2 one-1 (XX)

Eb_{15} : 128° n_D^{21} : 1,4800
Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} : 241m μ (12.800)
Spectre IR : ν CO (=CH-C=O) 1.660 cm^{-1} FF
ν CC (C=C) 1.625 cm^{-1} F
Dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge orangé F: 126°5
Analyse $C_{18}H_{24}N_4O_4$ Calc °/$_o$ N : 15,59 Tr. °/$_o$ 15,82

Allyl-2 butyl-3 diméthyl-5,5 cyclohexène-2 one-1 $C_{15}H_{24}O$ (XXI)

Cette cétone n'est pas décrite dans la littérature.
Selon le mode opératoire habituel (4) à un mélange de 21 g (0,116 mole) de butyl-3 cyclohexène-2 one-1, 17 g (0,140 môle) de bromure d'allyle et 100 cc d'éther anhydre, on ajoute lentement avec agitation 64 cc (0,128 môle) de t- amylate de sodium benzènique 2 N. Après addition on chauffe à reflux pendant 2 h On laisse refroidir, puis on reprend par une solution chlorhydrique et par l'eau pure.

On décante et lave la phase aqueuse à l'éther. Les phases éthérées, rassemblées sont séchées sur chlorure de calcium et rectifiées.

On obtient 5 g (Rdt 20 °/₀) d'allyl-2 butyl-3 diméthyl-5,5 cyclohexène-2 one-1 (XXI)

Eb_8 : 140-142° n_D^{20} : 1,4910

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} : 246-247m μ (7.000)

Spectre IR : ν CO (C=O) 1.710 cm⁻¹ m

ν CO (=CH-C=O) 1.660 cm⁻¹ FF

ν CC (C=C) 1.620 cm⁻¹m

δ CH (=C-H) 905 et 995 cm⁻¹ F

Il faut noter l'importance du pourcentage de la cétone isomère $\beta - \gamma$ éthylénique (ε : faible dans l' UV. et une bande à 1.710 cm⁻¹ m dans l'IR).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge F : 73°

Analyse $C_{21}H_{28}N_4O_4$ Calc. °/₀ N : 14,03 Tr. °/₀13,89

Butyl-3 diméthyl-5,5 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 $C_{15}H_{26}O$ (XVI)

Cette cétone n'est pas décrite dans la littérature. 3,3 g (0,027 mole) d'allyl-2 butyl-3 cyclohexène-2 one-1 dissous dans 20 cc d'éther anhydre sont hydrogénés à la pression ordinaire en présence de platine Vavon. Après fixation de 0,027 mole d'hydrogène, on obtient la butyl-3 diméthyl-5,5 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 (XVI).

Eb_9 141-143 n_D^{23} : 1,4703

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} 249 m μ (7.500)

Spectre IR : ν CO (C=O) 1.710 cm⁻¹ m

ν CO (=CH-C=O) 1.660 cm⁻¹ FF

ν CC (C=C) 1.625 cm⁻¹ m

Ce spectre est presque superposable à celui de la diallyl-isophorone tétrahydrogénée. Les seules différences qui existent dans les intensités des bandes sont dûes au pourcentage variable de la cétone isomère $\beta - \gamma$ éthylénique et aussi à la présence d'un peu de cétone totalement saturée.(voir p:34)

Dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge F : 97-98°

Analyse $C_{21}H_{30}N_4O_4$ Calc. °/₀ N:13,96 Tr, °/₀ 14,09

Spectre IR totalement superposable à celui de la dinitro-2,4 phénylhydrazone (F : 97-98°) de la diallylisophorone tétrahydrogénée.(voir p. 52).

Le mélange de ces deux dinitro phénylhydrazones (F: 97-98°) n'accuse aucune dépression du point de fusion

II. a. MONO ET DIALLYLATION DE LA METHYL-3 CYCLOHEXENE-2 ONE-1

Méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 $C_7H_{10}O$ (VI)

Selon Cronyn (12) à un mélange de 1045 g (8 moles) d'acétylacétate d'éthyle et de 120 g (4moles) de trioxyméthylène, on ajoute 40 cc de pipéridine. La solution s'échauffe, à l'aide d'un bain glacé on maintient la température entre 50-60°. Quand la réaction n'est plus exothermique le mélange est laissé 30 minutes à la température ordinaire, puis chauffé au bain-marie pendant 1 h. On ajoute alors 2 l d'acide sulfurique à 20 °/₀. Le mélange est agité et chauffé à reflux pendant 8 h. Après refroidissement on extrait à l'éther. La partie éthérée est décantée, séchée sur chlorure de calcium et distillée.

On isole la fraction : Eb_{17}: 84-85° $n_D^{20,5}$: 1,4935 constituée par la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} : 235 mμ (12.000)

Spectre IR : ν CO (=CH-C=O) 1.665cm⁻¹ FF

ν CC (C=C) 1.630cm⁻¹ F

Allyl-2 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 $C_{10}H_{14}O$ (XXVIII)

Selon la méthode générale d'alcoylation (4) dans un mélange agité mécaniquement et constitué de 50 g (0,454 mole) de méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 (VI), 350 cc d'éther anhydre et 66 g (0,545 mole) de bromure d'allyle, on verse graduellement 250 cc de t- amylate de sodium benzènique 2 N. Après l'addition, en maintenant l'agitation, on chauffe à reflux pendant 1 h. On laisse refroidir puis on lave à l'eau chlorhydrique et à l'eau pure. On décante et extrait à l'éther la phase aqueuse.

Les phases éthérées rassemblées, sont séchées sur chlorure de calcium et rectifiées sous vide après distillation du solvant. On isole a) quelques grammes de la cétone de départ (VI)

Eb_{14}: 83-85°

b) l'allyl-2 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 (XXII)

20 g (Rdt 30 °/₀)

Eb_{14}: 108-109° $n_D^{22,5}$: 1,5045

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} : 242 mμ (12.800)

308 mμ (70)

Spectre IR : ν CO (C=O) 1.710 cm^{-1} f

ν CO =CH-C=O) 1.660 cm^{-1} FF

ν CC (C=C) 1.625 cm^{-1} F

δ CH (=C-H) 910 et 995 cm^{-1} F

Semi-carbazone F : 172° (en accord avec Edgar qui a préparé la cétone à partir de l'ester d'Hagemann, semi-carbazone F : 172°)

Dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge F: 204°

Analyse $C_{16}H_{18}N_4O_4$ Calc. °/₀ N: 17,01 Tr, °/₀17,09

c) L'allyl-2 butène-3 yl-3 cyclohexène-2 one-1(XXV)

30 g (Rdt : 34°/₀)

Eb_{16} : 135° n_D^{20} : 1,5125

identique à la cétone obtenue par monoallylation de la monoallylméthylcyclohexènone (XXV) (voir ci-dessous).

Allyl-2 butène-3 yl-3 cyclohexène-2 one-1 $C_{13}H_{18}O$ (XXV)

Cette cétone n'est pas décrite dans la littérature. On opère comme précédemment à partir de 20 g (0,133 mole) d'allyl-2 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 (XXII), 150 cc d'éther anhydre, 19,4 g (0,16 mole) de bromure d'allyle et 0,146 mole de t-amylate de sodium en solution benzènique.

On obtient quelques grammes de la cétone de départ et 4,50 g (Rdt 18 °/₀) de l'allyl-2 butène-3 yl-3 cyclohexène-2 one-1 (XXV)

Eb_{12-13} : 133° $n_D^{21,5}$: 1,5090

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} : 245m μ (14.600)

Spectre IR : ν CO (C=O) 1.710 cm^{-1} ff

ν CO (=CH-C=O) 1.660 cm^{-1} FF

δ CH (=C-H) 905 et 995 cm^{-1} F

Dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge F: 126°

Analyse $C_{19}H_{22}N_4O_4$ Calc. °/o N: 15,17 Tr. °/o 15,10

Butyl-3 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 $C_{13}H_{22}O$ (XXVI)

Cette cétone n'est pas décrite dans la littérature. 4 g (0,047mole) de la cétone précédente (XXV) dissous dans 20 cc d'éther anhydre sont hydrogénés à la pression ordinaire en présence de platine Vavon. Après fixation de 0,095 mole d'hydrogène, on décante le catalyseur et chasse l'éther sous vide. On rectifie et obtient quantitativement : la butyl-3 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 (XXVI)

Eb_{12} : 135-140° n_D^{23} : 1,4790

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} : 245 m μ (10.700)

310 m μ (61)

Spectre IR : ν CO (C=O) 1.710 cm^{-1} m

ν CO (=CH-C=O) 1.665 cm^{-1} FF

ν CC (C=C) 1.620 cm^{-1} m

Ce spectre est pratiquement superposable à celui de la butyl-3 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 de synthèss univoque (voir p. 43)

La bande à 1.710 cm^{-1} m est dûe à la présence d'un peu de cétone isomère β - γ éthylénique et de cétone saturée

Dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge F: 114-115°

Analyse $C_{19}H_{26}N_4O_4$ Calc. °/o N: 15.01 Tr. °/o 15,05

Spectre IR superposable à celui de la dinitro-2,4 phénylhydrazone (F:115°) de la butyl-3 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 (voir p. 53).

Le point de fusion du mélange des deux dinitro-2,4 phénylhydrazones (F:114-115°) n'accuse aucune dépression

II. b. SYNTHESE UNIVOQUE DE LA BUTYL-3 PROPYL-2 CYCLOHEXENE-2 ONE-1

Cyclohexanedione-1,3 $C_6H_8O_2$ (XXVII)

Selon "Organic syntheses" (21) dans un appareil à hydrogénation sous pression, on introduit 24 g (0,6mole) de soude, 100 cc d'eau, 55 g (0,5 mole) de résorcinol et 10 g de Nickel Raney. La pression initiale étant de 85 à 90 kg/cm², on stabilise la température à 50°. On fixe ainsi 0,5 môle d'hydrogène. Après filtration du catalyseur, on rend le filtrat acide par l'acide chlorhydrique concentré, un bain glacé maintenant la température à 0°. Un précipité blanc apparait. On le recristallise dans le benzène et on obtient 33 g, (Rdt 60°/₀) de cyclohexanedione-1,3 (XXVII) .

F_7 103-104°

Ethoxy-3 cyclohexène-2 one-1 $C_8H_{12}O_2$ (XXVIII)

Selon la méthode de Cronyn (11) : un mélange de 33g (0,295 mole) de cyclohexanedione-1,3 (XXVII) 66 cc d'alcool absolu et quelques cristaux d'acide para-toluènesulfonique dans 660 cc de benzène est chauffé à reflux avec un Dean-Stark (pour éliminer l'eau au fur et mesure de sa formation) pendant 10 h. On chasse le solvant sous vide et rectifie.

On obtient 39 g (Rdt 94°/₀) d'éther énolique (XXVIII)

$Eb_{1,25}$: 78-79° $n_D^{21,5}$: 1,5045

Butyl-3 cyclohexène-2 one-1 $C_{10}H_{16}O$ (XXIX)

Cette cétone n'est pas décrite dans la littérature. On verse graduellement 67,5 g (0,5 mole) de bromo-1 butane dans un ballon contenant 12 g (0,5 at) de magnésium et 100 cc d'éther anhydre. Quand la réaction est terminée, on ajoute une solution de 39 g (0,278 mole) d'éther énolique (XXVIII) dissous dans 100 cc d'éther anhydre. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 30 minutes puis versé sur de la glace acidifiée par de l'acide chlorhydrique concentré. On décante et extrait à l'éther la phase aqueuse. Les phases éthérées, rassemblées

sont séchées sur chlorure de calcium et rectifiées sous vide.

On isole 30 g (Rdt : 69°/₀) de butyl-3 cyclohexène-2 one-1 (XXIX)

Eb_{12} : 119-120° $n_D^{19,5}$: 1,4885

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} : 236 mμ (15.900)
307-310 mμ (62)

Spectre IR : ν CO (=CH-C=O) 1.660 cm^{-1} FF
ν CC (C=C) 1.625 cm^{-1} F

Dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge orangé F: 117-118°

Analyse $C_{16}H_{20}N_4O_4$ Calc. °/₀ N : 16,91 Tr°/₀ 17,00
C : 57,78 57,93
H : 6,06 6,16

Allyl-2 butyl-3 cyclohexène-2 one-1 $C_{13}H_{20}O$ (XXX)

Cette cétone n'est pas décrite dans la littérature. Selon le mode opératoire habituel (4) 28 g (0,184 mole) de butyl-3 cyclohexène-2 one-1 (XXIX) et 34 g de bromure d'allyle dissous dans 150 cc d'éther anhydre sont traités par 130 cc de t-amylate de sodium en solution benzènique 2 N. On obtient après rectification : 12 g (Rdt: 34°/₀) d'allyl-2 butyl-3 cyclohexène-2 one-1 (XXX).

Eb_{12} : 135-137° n_D^{22} : 1,4943

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} : 242-243 mμ (19.000)
303-308 mμ (84)

Spectre IR : ν CO (C=O) 1.710 cm^{-1} ff
ν CO (=CH-C=O) 1.665 cm^{-1} FF
ν CC (C=C) 1.625 cm^{-1} m
δ CH (=C-H) 905 et 995 cm^{-1} F

Dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge F: 124-125°

Analyse $C_{19}H_{24}N_4O_4$ Calc. °/₀ N: 15,09 Tr. °/₀ 15.14

Butyl-3 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 $C_{13}H_{22}O$ (XXVI)

Cette cétone n'est pas décrite dans la littérature. 4,10 g (0,021 mole) de la cétone précédente (XXX) dissous dans

20 cc d'éther anhydre sont hydrogénés à la pression atmosphérique en présence de platine Vavon. On fixe 0,022 mole d'hydrogène. Après décantation du catalyseur, on rectifie et isole une fraction de 4 g (Rdt : 95°/o) contenant la butyl-3 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 (XXVI) et une peu de la cétone saturée correspondante.

Eb_{12} 135-138° $n_D^{23,5}$: 1,4790

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} : 244-245 mμ (11.600)
308 mμ (65)

Spectre IR : ν CO (C=O) 1.710 cm^{-1} m
ν CO (=CH-C=O) 1.660 cm^{-1} FF
ν CC (C=C) 1.625 cm^{-1} m

Ce spectre est pratiquement superposable à celui de la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 diallylée puis tétrahydrogénée. Les seules différences dans les intensités des bandes sont dûes à la présence en quantité variable de cétone isomère β - γ éthylénique et de cétone saturée.(voir p.40)

Dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge F: 115°

Analyse $C_{19}H_{26}N_4O_4$ Calc.°/o N: 15,01 Tr. 15,21

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} : 385-391 mμ (26.000)

Spectre IR : entièrement superposable à celui de la dinitro-2,4 phénylhydrazone de la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 diallylée puis tétrahydrogénée (voir p. 53).

Le mélange des deux dinitro-2,4 phénylhydrazones (F: 114-115°) n'accuse aucune dépression. du point de fusion

III. . MONO ET POLYALLYLATION DE LA CYCLOHEXENE-2 ONE-1

Cyclohexène-2 one-1 $C_6H_{10}O$ (VII)

La cyclohexène-2 one-1 (VII) est préparée selon la méthode de Wanzlick (23).

Par monochloration de la cyclohexanone on obtient la chloro-2 cyclohexanone. Le carbonyle de cette cétone est ensuite bloqué par le glycol en chloro-6 dioxa-1,4 spiro [4,5] décane. L'action de la potasse conduit au dioxa-1,4 spiro [4,5]

décène-6. Le passage à la cyclohexènone se fait alors facilement par acidification.

a) Chloro-2 cyclohexanone-1 C_6H_9ClO

1 kg de cyclohexanone technique (10moles) est versé dans un mélange de 450 g de carbonate de magnésium et de 1500 cc d'eau distillée. Pendant plusieurs heures on fait barboter dans ce mélange un courant de chlore en maintenant la température inférieure à 40°. On extrait ensuite plusieurs fois à l'éther les produits organiques. Si la phase éthérée est acide on la traite par le carbonate de sodium. Les phases éthérées sont ensuite rassemblées, séchées sur chlorure de calcium. On chasse le solvant sous vide et rectifie.

On récupère très peu de cyclohexanone, on isole la fraction Eb_{15} 85-90° composéede chloro-2 cyclohexanone-1 (830 g).

b) Chloro-6 dioxa-1,4 spiro [4,5] décane $C_8H_{13}ClO_2$

830 g (6,3 moles) de chloro-2 cyclohexanone sont ajoutés à une solution de 4 g d'acide para-toluènesulfonique. dissous dans 950 cc de benzène dans un appareil muni d'un Dean-Stark (pour éliminer l'eau). On chauffe à reflux et on ajoute lentement 420 g de glycol. On chauffe à reflux 3 h après l'addition. Après refroidissement du mélange on le lave à la soude concentrée puis à l'eau. On sèche la phase organique sur chlorure de calcium, on rectifie sous vide. Une partie du glycol est récupérée (Eb_{15} 75-85°). On isole ensuite le chloro-6 dioxa-1,4 spiro [4,5] décane (840 g) Eb_{15} : 107° n_D^{21} : 1,4860

c) Dioxa-1,4 spiro [4,5] décène-6 $C_8H_{12}O_2$

Cyclohexène-2 one-1 $C_6H_{10}O$

Les 840 g (4,77 moles) d'éthylacétal chloré sont ajoutés à une solution de 365 g (6,5 moles) de potasse dissous dans 680 cc de diéthylèneglycol. Le mélange est chauffé à reflux pendant trois heures. On distille ensuite sous

vide. Seules les têtes de distillation, jusqu'à 95° sous 15 mm, sont recueillies. On obtient ainsi un mélange hétérogène composé de deux couches.

Ce mélange introduit dans un ballon avec 400 cc d'eau et 70 g d'acide oxalique est chauffé à reflux pendant 15 mn pour homogénéiser les deux couches.

On laisse refroidir lentement et on extrait à l'éther. Les phases éthérées sont rassemblées et séchées sur chlorure de calcium. On chasse le solvant sous vide et rectifie.

On isole la cyclohexène-2 one-1 (VII)

Eb_{15} : 59-61° $n_D^{20,5}$: 1,4857

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} : 225 mμ (10.000)

320 mμ (35)

Spectre IR : ν CO (=CH-C=O) 1.680-1.685 cm^{-1} FF

Allyl-2 cyclohexène-2 one-1 $C_9H_{12}O$ (XXXI)

Triallyl-2,6,6, cyclohexène-2 one-1 $C_{15}H_{20}O$ (XXXII)

48 g (0,5 mole) de cyclohexène-2 one-1 (VII), 250 cc d'éther anhydre et 121 g (I mole) de bromure d'allyle, sont agitéset refroidis. On ajoute lentement 435 cc de t-amylate de sodium benzènique 2,3 N (1mole). On laisse reposer une nuit en atmosphère fermée, on lave à l'eau chlorhydrique puis à l'eau pure. Il faut 0,17 môle d'acide chlorhydrique pour neutraliser la phase aqueuse. On décante et extrait la phase aqueuse à l'éther. Les phases éthérées sont rassemblées et séchées sur chlorure de calcium, puis rectifiées.

Par une première distillation sommaire on sépare les produits légers des résines, très importantes. Par une seconde rectification soignée de ces produits légers on isole :

a) l'allyl-2 cyclohexène-2 one-1 (XXXI) 3 g

Eb_{15} 98-103° n_D^{23} : 1,4930

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} : 231 mμ (5.600)

Spectre IR : ν CO (C=O) 1.710 cm^{-1} f

ν CO (=CH-C=O) 1.675 cm^{-1} FF

ν CC (C=C) 1.645 cm^{-1} F

δ CH (=C-H) 915 et 1.000 cm^{-1} m

Un seul pic en chromatographie gaz-liquide sur colonne de silicone, à 250° et avec un débit d'azote de 35 cm^3 par minute.

Temps de rétention : 4 mn (*)

Dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge F: 171°

Analyse $C_{15}H_{16}O_4N_4$ Calc.°/o N: 17,76 Tr, °/o 17,71

Spectre UV : $\lambda_{max}^{CHCl_3}$: 380 mμ (19.000)

b) La triallyl-2,6,6, cyclohexène-2 one-1 $C_{15}H_{20}O$ (XXXII)

Eb_{13} : 150° $n_D^{17,5}$: 1,5080 (7g)

Cette cétone est identique à celle décrite ci-dessous et obtenue par allylation de la cyclohexènone avec trois équivalents.

Triallyl-2,6,6, cyclohexène-2 one-1 $C_{15}H_{20}O$ (XXXII)

Tétraallyl-2,6,6, cyclohexène-3 one-1 $C_{18}H_{24}O$ (XXXV)

Dans les conditions habituelles d'allylation (4), 85 g (0,885 mole) de cyclohexène-2 one-1 (VII), 322 g (2,65moles) de bromure d'allyle, 300 cc d'éther anhydre sont traités par 1200 cc (2,4 moles) de t-amylate de sodium en solution benzènique 2 N.

On chauffe ensuite une demi-heure à reflux. On laisse refroidir et reprend à l'eau chlohydrique. (Il faut ajouter 0,125 mole de ClH pour neutraliser le mélange) On lave ensuite à l'eau pure. On décante et sèche la phase organique sur chlorure de calcium. On chasse le solvant sous vide. On distille sous basse pression pour separer les polyallylcyclohexènones (jusqu'à $Eb_{0,8}$: 190°) On rectifie soigneusement ce mélange.

(*) D'une façon générale la chromatographie en phase vapeur sur silicone ne permet pas de séparer les deux isomères conjugué et non conjugué des cétones éthyléniques.

On isole plusieurs fractions que l'on étudie systématiquement à l'ultra-violet, à l'infra-rouge et à la chromatographie en phase vapeur.

On établit ainsi le bilan de la réaction:

a) Allyl-2 cyclohexène-2 one-1 (XXXI)

décrite plus haut

Eb_{15} : 69-71° $n_D^{21,5}$: 1,4900 (1g)

b) Triallyl-2,6,6, cyclohexène-2 one-1 (XXXII)

$Eb_{0,5}$: 80° $n_D^{21,5}$: 1,5050

Au total 22 g (Rdt : 10 °/°)

Un seul pic à la chromatographie en phase vapeur sur colonne de silicone à 250° avec un débit d'azote de 35 cm^3 par minute.

Temps de rétention : 6 mn

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} : 236 mμ (6.800)

330 mμ (100)

Spectre IR : ν CO (=CH-C=O) 1.670 cm^{-1} FF

ν CC (C=C) 1.645 cm^{-1} F

δ CH (=C-H) 915 et 1.000 cm^{-1} FF

Analyse $C_{15}H_{20}O$ Calc.°/₀ C : 83,28 Tr. °/₀ 83,14

H : 9,31 8,99

Cette cétone ne donne pas de dérivé caractéristique.

c) La tétraallyl-2,2,6,6, cyclohexène-3 one-1 (XXXV)

(N'a pas été isolée pure) mais on a isolé une fraction de quelques grammes, constituée par le mélange de 65% de tétraallylcyclohexènone et 35 °/₀ de triallycyclohexènone.

$Eb_{0,5}$: 95-100° $n_D^{21,5}$: 1,5050

Ceci est confirmé par la chromatographie gaz-liquide les spectres UV et IR et par l'hydrogénation (voir plus loin)

Deux pics à la chromatographie en phase vapeur

Temps de rétention : 6 mn et 9 mn.

Spectre UV: λ_{max}^{EtOH} : 236 mμ (3.200)

i : 285 mμ (190)
330 mμ (85)

Spectre IR : ν CO (C=O) 1.705 cm^{-1} FF
ν CO (=CH-C=O) 1.675 cm^{-1} FF
ν CC (C=C) 1.645 cm^{-1} F.
δ CH (=CH) 920 et 1.000 cm^{-1} FF

Elle ne donne pas de dérivé caractéristique.

d) Les résidus de polymérisation sont importants : au total : 89 g.

Des essais de recristallisation des résines n'ont donné aucun résultat.

Tripropyl-2,2,6 cyclohexanone-1 $C_{15}H_{18}O$ (XXXVI)

3,3 g de triallyl-2,6,6 cyclohexène-2 one-1 (0,015mole)(fraction Eb_{13} : 150° $n_D^{17,5}$: 1,5080 ci-dessus) dissous dans 25 cc d'acide acétique, sont hydrogénés en présence de platine Vavon, à la pression ordinaire. On fixe 1,35 l (0,06 mole) d'hydrogène.

On décante le catalyseur et on chasse sous vide l'acide acétique.

Par rectification, on isole la tripropyl-2,2,6 cyclohexanone-1 (XXXVI)

Eb_{12} : 141-146° n_D^{22} = 1,4620
Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} : 279mμ (33)
Spectre IR : ν CO (C=O) 1.705 cm^{-1} FF

Ce spectre est superposable à celui de la tripropyl-2,2,6 cyclohexanone préparée ci-dessous par synthèse univoque.

Cornubert (10) signale :

que cette cétone ne donne pas de dérivé caractéristique.

Tétrapropyl-2,2,6,6, cyclohexanone-1 $C_{18}H_{34}O$ (XXXVII)

2 g de la fraction (c) ($Eb_{0,5}$ 95-100°, $n_D^{21,5}$:1,5050 contenant de la tri et tétraallylcyclohexènone) dissous dans 25 cc d'acide acétique sont hydrogénés en présence de platine Vavon.

Quand on a fixé environ 850 cc d'hydrogène (0,038 mole) l'hydrogénation s'arrête.
On décante le catalyseur, on chasse l'acide acétique sous vide et on isole des cristaux blancs : F: 43° (0,7 g) et un liquide (1,2 g).

Spectre IR des cristaux, F: 43° ν CO (C=O) 1685 cm^{-1} FF
Spectre IR du liquide ν CO (C=O) 1705 cm^{-1} F
1685-1690 cm^{-1} F

Le point de fusion et le spectre infra-rouge des cristaux sont identiques à ceux de la tétrapropyl-2,2,6,6, cyclohexanone-1 décrite par Cornubert (10) (voir plus loin la synthèse univoque de XXXVII)

Le mélange des deux cétones F: 43° n'accuse pas de dépression de point de fusion.

Le spectre infra-rouge du liquide montre qu'il est constitué approximativement de tripropyl-2,2,6 cyclohexanone (ν (C=O) 1705 cm^{-1}) et de tétrapropyl-2,2,6,6, cyclohexanone (ν (C=O) 1685 cm^{-1}) en quantités égales.

III.b. SYNTHESE UNIVOQUE DE LA TRIPROPYL-2,2,6 CYCLOHEXANONE-1 ET DE LA TETRAPROPYL-2,2,6,6, CYCLOHEXANONE-1

Triallyl-2,2,6 cyclohexanone-1 $C_{15}H_{22}O$ (XXXVIII)
Tétraallyl-2,2,6,6 cyclohexanone-1 $C_{18}H_{26}O$ (XXXIX)

Cette opération unique a été faite dans le but d'obtenir à la fois les tri et tétrapropylcyclohexanones décrites par Cornubert. (10)

A un mélange de 29,4 g (0,3 mole) de cyclohexanone, 145 g de bromure d'allyle (1,2 mole.), 250 cc de benzène anhydre, on ajoute lentement 600 cc de t-amylate de sodium. benzénique 2 N (1,2 mole).

On chauffe ensuite à reflux pendant trois heures. On laisse refroidir et on lave à l'eau chlorhydrique puis à l'eau pure.

La phase organique est séchée sur chlorure de calcium puis rectifiée.

On isole a) <u>la triallyl-2,2,6, cyclohexanone</u>(XXXVIII)

10 g (Rdt 15 °/₀)

$Eb_{0,5}$: 82° n_D^{19} : 1,4932

Spectre IR : ν CO (C=O) 1.710 cm^{-1} FF

ν CC (C=C) 1.645 cm^{-1} F

δ CH (=C-H) 915 et 1.000 cm^{-1} FF

Comme l'a déjà signalé Cornubert (10) elle ne donne pas de dérivé caractéristique.

b) <u>La tétraallyl-2,2,6,6 cyclohexanone</u> (XXXIX) déjà décrite (10)

41 g (Rdt 53 °/₀)

$Eb_{0,8}$: 110 ° n_D^{19} : 1,5050

Spectre IR : ν CO (C=O) 1.690 cm^{-1} FF

ν CC (C=C) 1.640 cm^{-1} F

δ CH (=C-H) 915 et 1.000 cm^{-1} FF

Elle ne donne pas non plus de dérivé caractéristique.

<u>Tripropyl-2,2,6 cyclohexanone-1</u> $C_{15}H_{28}O$ (XXXVI)

4,9 g (0,0225 mole) de triallylcyclohexanone (XXXVIII) dissous dans 30 cc d'éther anhydre, hydrogénés en présence de platine Vavon, fixent 1,61 l d'hydrogène (0,0675 mole). On décante le catalyseur et chasse l'éther sous vide. On rectifie. On obtient quantitativement : la tripropyl-2,2,6 cyclohexanone-1 (XXXVI).

$Eb_{0,55}$ 80-82° n_D^{22} : 1,4619

spectre IR : ν CO (C=O) 1.705 cm^{-1} FF

Spectre [illegible] à celui de la triallylcyclohexènone-2 one-1 octahydrogénée (voir p. 54)

Analyse Calc :°/₀ C: 80,28 Tr. °/₀ 80,17

H: 12,57 12,32

Elle ne donne pas non plus de dérivé caractéristique. (voir p. 49).

Tétrapropyl-2,2,6,6, cyclohexanone-1 $C_{18}H_{34}O$ (XXXVII)

5,16 g (0,02 mole) de tétraallylcyclohexanone (XXXIX) sont hydrogénés dans les mêmes conditions que précédemment.

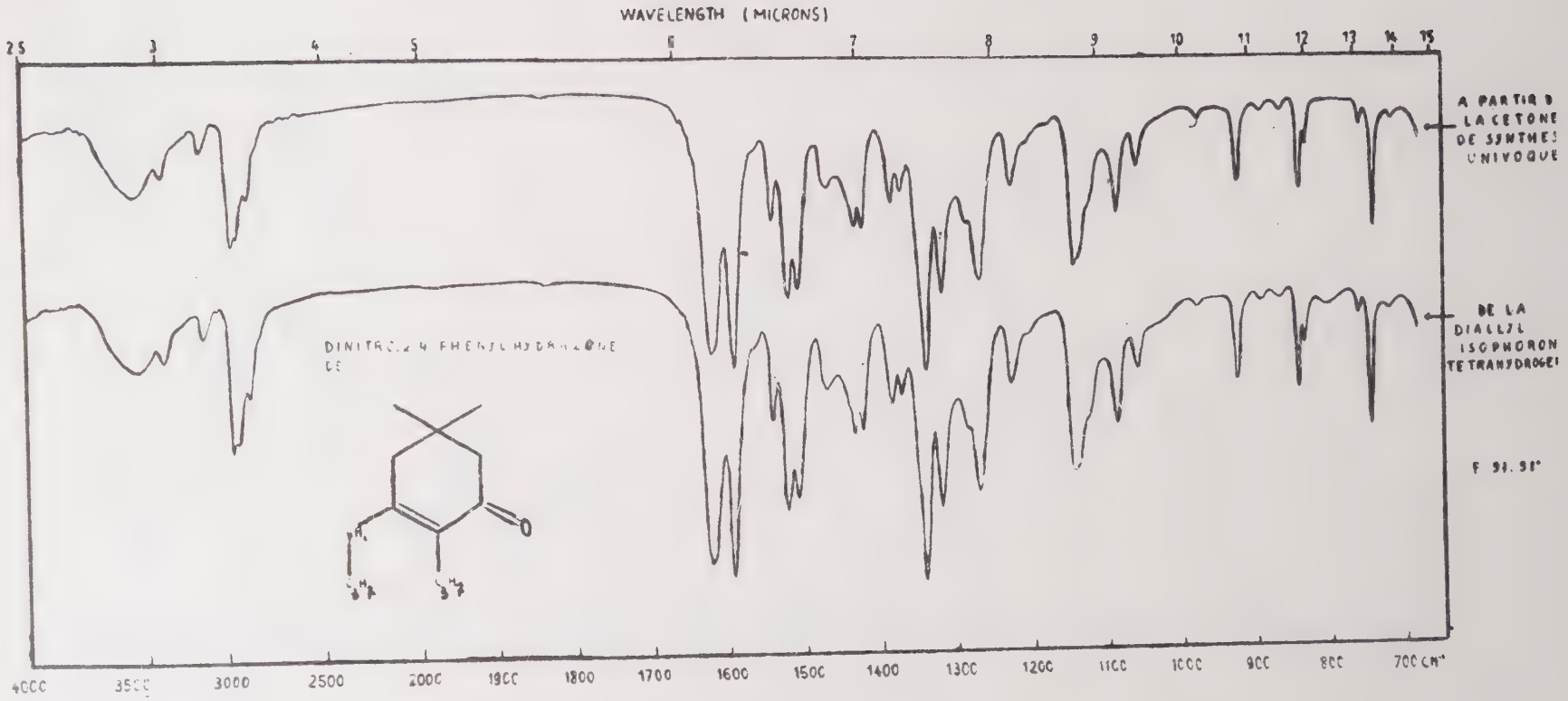
On fixe 1,92 l d'hydrogène (0,08 mole). Après avoir chassé le solvant sous vide la tétrapropyl-2,2,6,6 cyclohexanone cristallise. On la recristallise dans l'éther et dans l'alcool. On obtient des cristaux blancs, F: 43° (Cornubert donne F : 43° (10).)

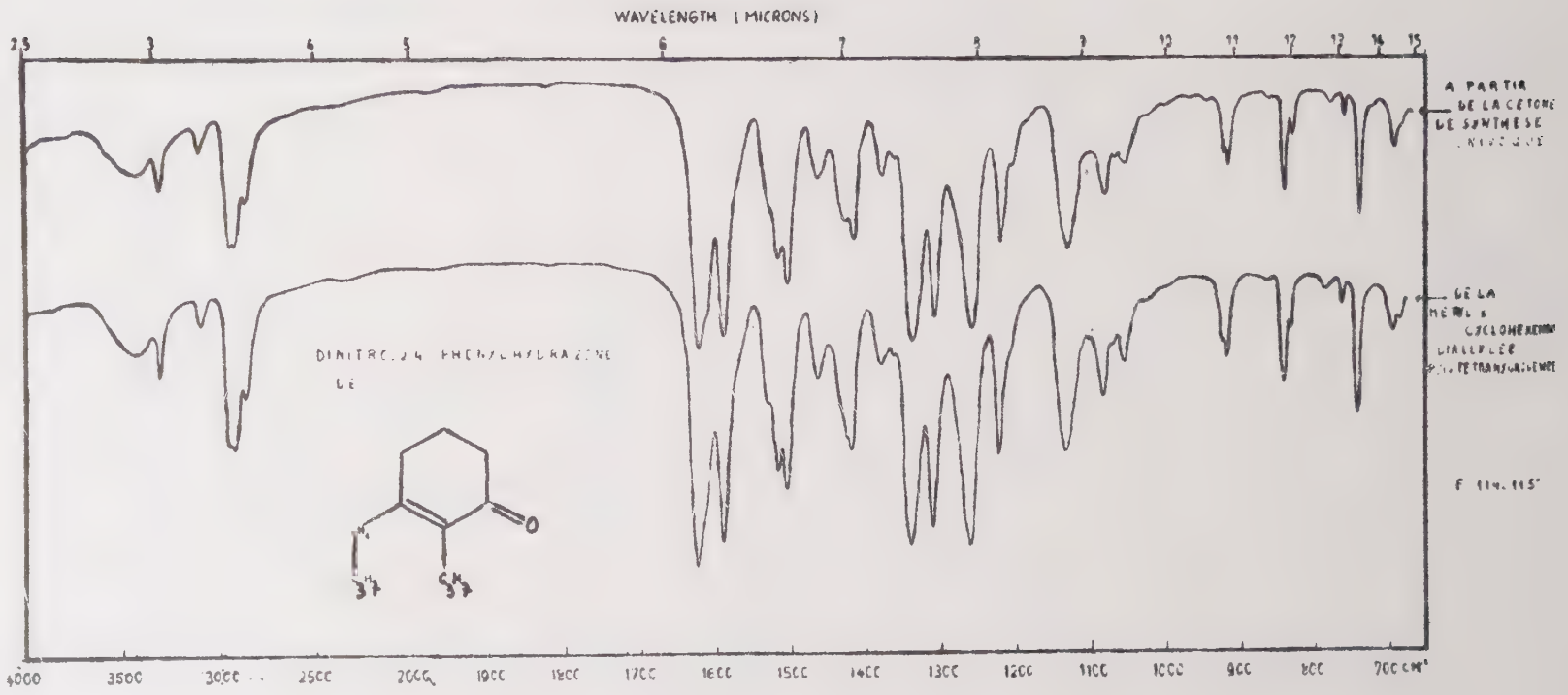
Le mélange des cristaux de tétrapropyl-2,2,6,6, cyclohexanone de synthèse univoque et de tétraallylcyclohexènone déca hydrogénée F: 43°) n'accuse pas de dépression de point de fusion. (voir p. 49)

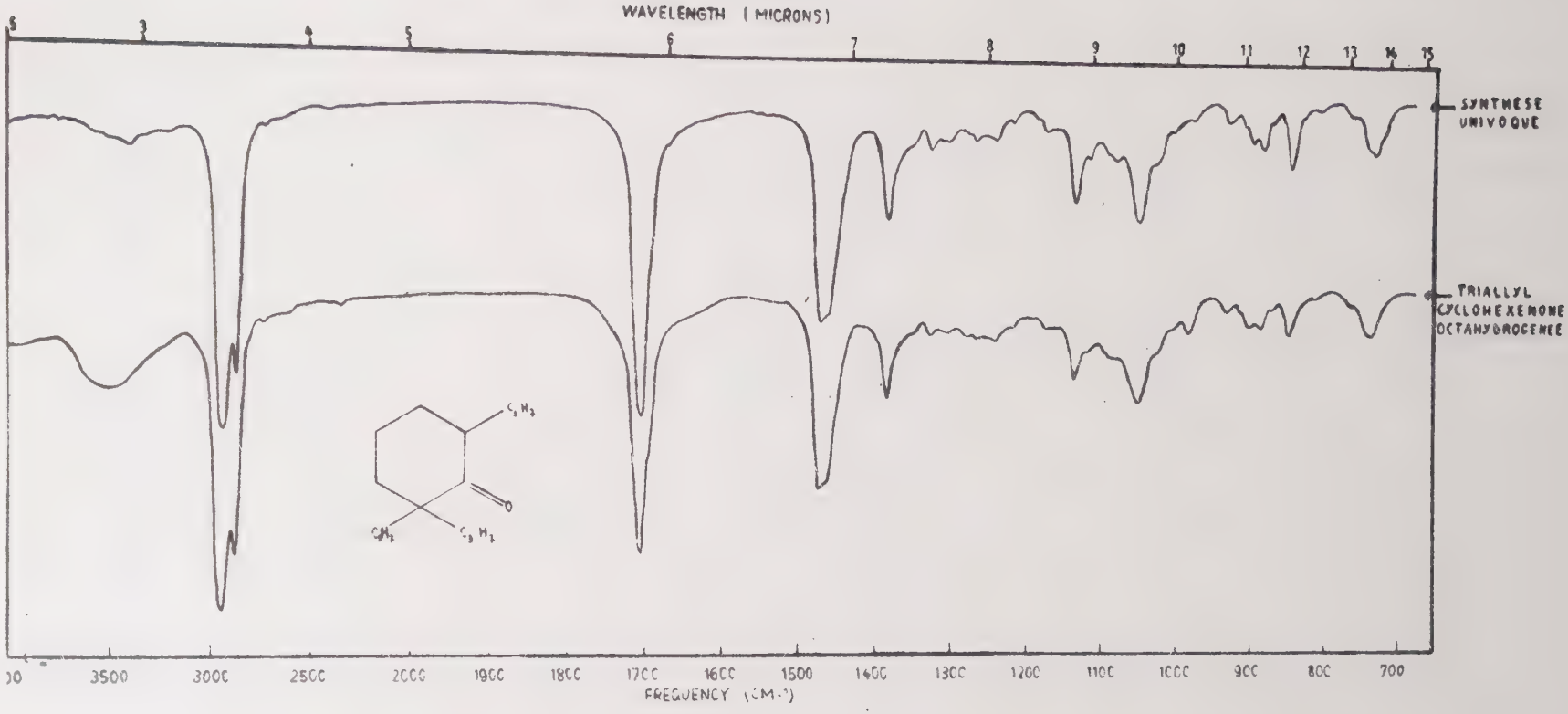
Spectre IR : ν CO (C=O) 1.685 cm^{-1}. FF

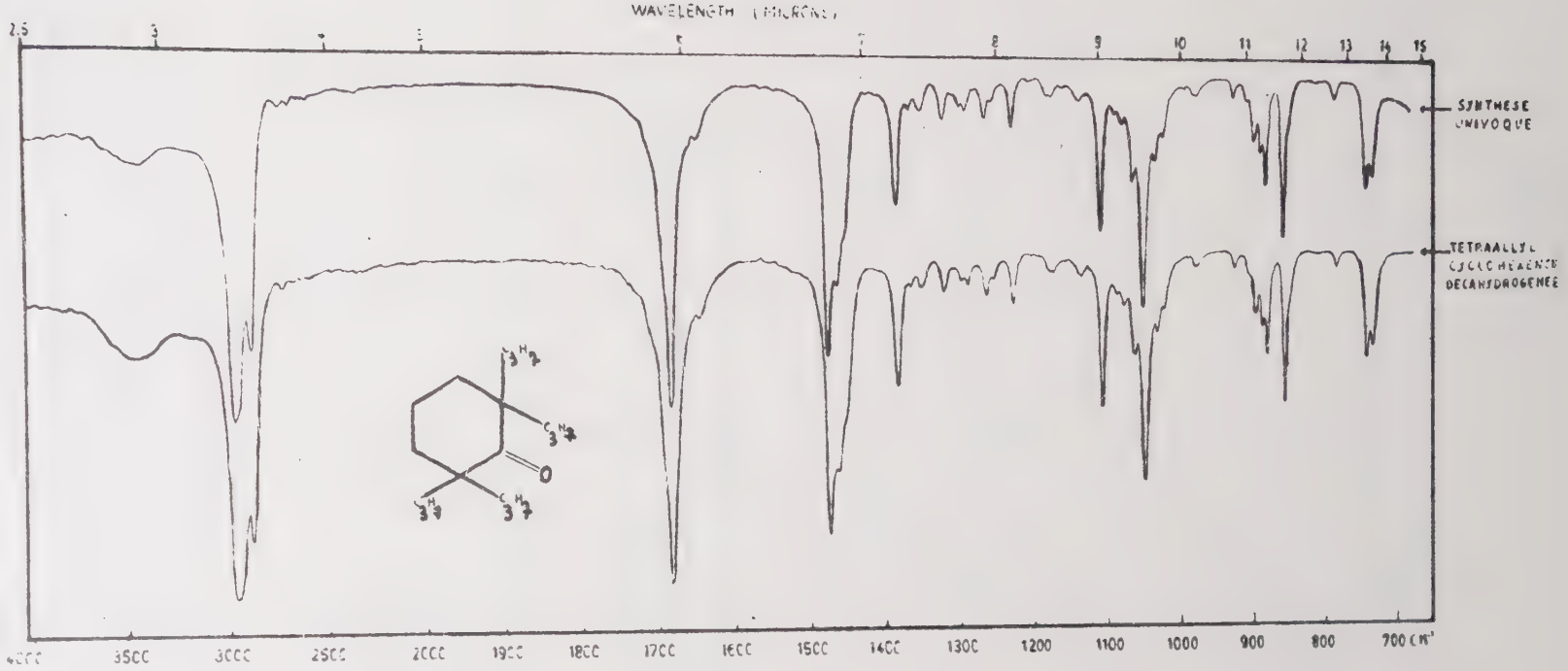
Spectre superposable à celui de la tétraallylcyclohexènone décahydrogénée (voir p. 55).

Elle ne donne pas de dérivé caractéristique comme l'a signalé Cornubert (10).


WAVELENGTH (MICRONS)
2.5
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
A PARTIR D
LA CETONE
DE SYNTHES
UNIVOQUE
DE LA
DIALLYL
ISOPHORON
TETRAHYDROGE
F 91. 91°
4000
3500
3000
2500
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700 CM⁻¹

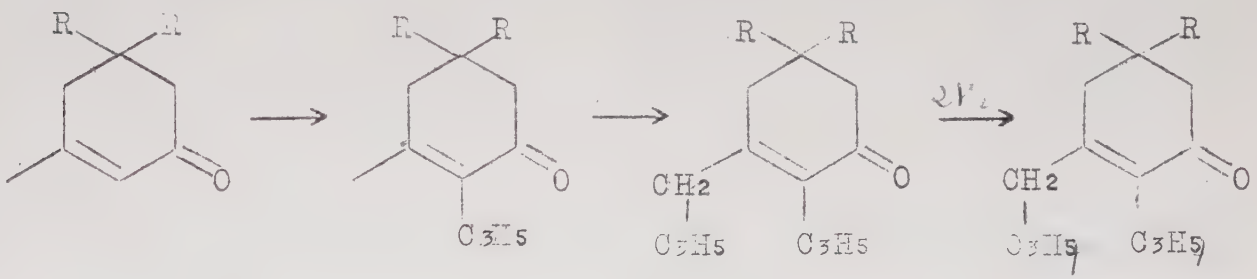

WAVELENGTH (MICRONS)
2.5
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
A PARTIR
DE LA CETONE
DE SYNTHESE
DE LA
DINITRO-2,4 PHENYLHYDRAZONE
DE
F 114-115°
4000
3500
3000
2500
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700 cm⁻¹


WAVELENGTH (MICRONS)
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
SYNTHESE
UNIVOQUE
TRIALLYL
CYCLOHEXENONE
OCTAHYDROGENEE
3500
3000
2500
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
FREQUENCY (CM-1)


WAVELENGTH (MICRONS)
2.5
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
SYNTHESE UNIVOQUE
TETRAALLYL CYCLOHEXENE DECANSDROGENEE
3500
3000
2500
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700 CM⁻¹

CONCLUSION.

Nous avons montré que la diallylation de la triméthyl -3,5,5 cyclohexène-2 one-1 (isophorone) (Ib) par le bromure d'allyle selon la méthode à l'amylate tertiaire de sodium,conduit à l'allyl-2 butène-3 yl-3 diméthyl-5,5 cyclohexène-2 one-1 (IIIb) via l'allyl-2 triméthyl-5,5,5 cyclohexène-2 one-1 (IIb)

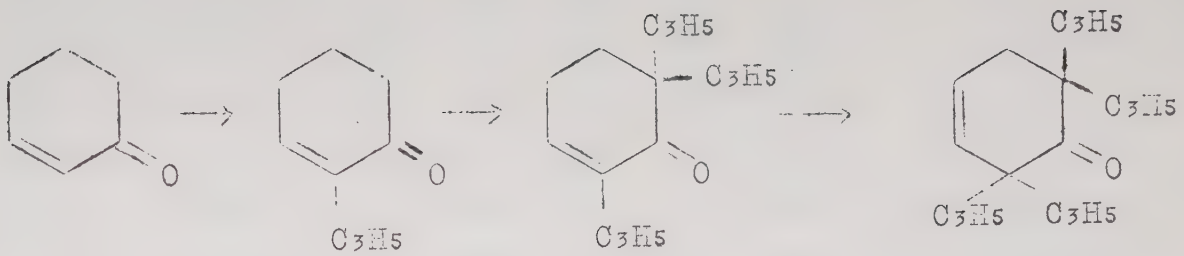


Ia R : H IIa IIIa IVa
b R : CH_3 b b b

La diallylation de la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1(Ia) suit le même processus et conduit à l'allyl-2 butène-3 yl-3 cyclohexène-2 one-1 (IIIa) via l'allyl-2 méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 (IIa).

Les structures de ces cyclohexènones diallylées IIIa et IIIb ont été prouvées par l'hydrogènation catalytique partielle, qui donne respectivement la butyl-3 diméthyl-5,5 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 (IVb) et la butyl-3 propyl-2 cyclohexène-2 one-1 (IVa), dont la synthèse univoque a été réalisée à partir de la diménone (pour IVb) et à partir de la cyclohexanedione-1,3 (pour IVa).

Par contre,la cyclohexène-2 one-1 conduit successivement,par allylation,aux allyl-2 et triallyl-2,6,6 cyclohexene-2 ones-1 (VI) et (VII) et enfin à la tétrallyl-2,2,6,6 cyclohexène-3 one-1 (VIII). L'hydrogènation catalytique de (VII) et (VIII) donne respectivement la tripropyl-2,2,6 cycloheranone et la tétra propyl-2,2,6,6 cyclohexanone synthétisées différemment.



V VI VII VIII

Ces anomalies constatées dans l'orientation de la réaction d'alcoylation de ces trois cétones α- éthyléniques sont discutées en fonction de l'empêchement stérique à la résonance des carbanions intermédiaires dû à l'existence du cycle.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) M. Beringer, I. Kuntz, J, Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 364.

(2) A. J. Birch, J. Quartey, H. S. Smith, J. Chem. Soc. 1952, 1768.

(3) J. M. Conia. C. R. 1953, 237, 910.

(4) J. M. Conia, Bull. Soc. Chim. 1954, 690.

(5) J. M. Conia, Bull. Soc. Chim. 1954, 943.

(6) J. M. Conia, Bull. Soc. Chim. 1956, 1040.

(7) J. M. Conia, Bull. Soc. Chim. 1956, 1392.

(8) J. M. Conia et C. Névot, Bull. Soc. Chim. 1959, 493.

(9) E. J. Corey, H. J. Burke, J. Amer. Chem. Soc. 1956, 78, 174.
E. J. Corey, H. J. Burke, W. A. Remers, J. Amer. Chem. Soc. 1956, 78, 180.

(10) R. Cornubert, Annales de chimie, 1921, 16, (9), 141.

(11) M. W. Cronyn, J. Goodrich , J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 3331.

(12) M. W. Cronyn, G. H. Riesser, J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 1664.

(13) A. J. B. Edgar, S. H. Harper, M. A. Kazi, J. Chem. Soc. 1957, 1083.

(14) R. L. Franck, H. L. Hall, J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 1615.

(15) A. Haller, C. R. 1913, 157, 965.
Bull. Soc. Chim. 1922, 1106..

(16) A. Haller, Ramart, C. R. 1924, 179, 120.

(17) R. Jacquier, Boyer, Bull. Soc. Chim. 1954, 717.

(18) W. S. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 1943, 65, 1317.

(19) S. Julia, Bull. Soc. Chim. 1954, 780.

(20) G. A. R. Kon, J. Chem. Soc. 1923, 123, 1361.
1926, 129, 1792.

(20) G. A. R. Kon, J. H. Nutland, J. Chem. Soc. 1926, 129, 3101.

( ) J. D. A. Johnson, G. A. R. Kon, J. Chem. Soc. 1926, 129, 2757.

( ) H. Linstead, Williams , J. Chem. Soc. 1926, 129, 2757.

(21) Org. Synth. Vol. II 200.

(22) Org. Synth. 27, 21.

(23) H. W. Wanzlick, G. Gollner, H. Hilz, Chem. Ber. 1955, 88, 69.

(24) R. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. 1941, 63, 1123.
1942, 64, 72

(25) R. Woodward, A. Patchett, D. Barton, D. Ives, R. Kelly, J. Amer. Chem. Soc. 1954, 76, 2852.

Vu
Le Président de la Thèse

Vu
Le Doyen,

Vu et permis d'imprimer
CAEN, le .....
Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université.